



**Reconstitution de la variabilité naturelle climatique et
océanographique dans l'estuaire et le golfe du Saint-Laurent au
cours des 10,000 dernières années**

Thèse présentée

dans le cadre du programme de doctorat en océanographie
en vue de l'obtention du grade de Philosophiae doctor (Ph.D.)

PAR

© MARIE CASSE

Avril 2018

Composition du jury :

Gwenaëlle Chaillou, président du jury, UQAR

Jean-Carlos Montero Serrano, directeur de recherche, UQAR-ISMER

Guillaume St-Onge, codirecteur de recherche, UQAR-ISMER

Germain Bayon, examinateur externe, IFREMER

Dépôt initial le 7 novembre 2017

Dépôt final le 13 avril 2018

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À RIMOUSKI
Service de la bibliothèque

Avertissement

La diffusion de ce mémoire ou de cette thèse se fait dans le respect des droits de son auteur, qui a signé le formulaire « *Autorisation de reproduire et de diffuser un rapport, un mémoire ou une thèse* ». En signant ce formulaire, l'auteur concède à l'Université du Québec à Rimouski une licence non exclusive d'utilisation et de publication de la totalité ou d'une partie importante de son travail de recherche pour des fins pédagogiques et non commerciales. Plus précisément, l'auteur autorise l'Université du Québec à Rimouski à reproduire, diffuser, prêter, distribuer ou vendre des copies de son travail de recherche à des fins non commerciales sur quelque support que ce soit, y compris l'Internet. Cette licence et cette autorisation n'entraînent pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits moraux ni à ses droits de propriété intellectuelle. Sauf entente contraire, l'auteur conserve la liberté de diffuser et de commercialiser ou non ce travail dont il possède un exemplaire.

« L'imagination est plus importante que la connaissance (Albert Einstein) »

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier mon directeur de thèse, Jean-Carlos Montero Serrano qui a su m'accorder toute sa confiance lors de ces années de recherche ainsi qu'une grande autonomie dans l'organisation de mon travail. Merci Jean pour ta grande disponibilité et pour nos nombreuses discussions scientifiques qui m'ont permis d'aborder les difficultés sous un autre angle. Je tiens également à remercier mon co-directeur Guillaume St-Onge pour m'avoir intégrée à part entière au sein du laboratoire de recherche, pour ses conseils judicieux, sa motivation et son énergie à développer sans cesse de nouveaux projets.

Merci à André Poirier, fin connaisseur de l'ICP-MS et du TIMS, pour sa perpétuelle bonne humeur lors de mes séjours au Geotop (en passant, merci au Benelux !). Merci à Mathieu Babin pour sa gentillesse et sa patience, qui a réussi à me supporter lors de mes - multiples - infinies – interminables mesures de terres rares. Merci à Denis Gilbert pour ses explications sur la circulation des masses d'eau du Saint-Laurent, et pour son accueil à l'Institut Maurice Lamontagne. Merci à Quentin Beauvais, pour toutes les fois où je t'ai sollicité pour des données et des fichiers introuvables, et pour avoir emballé et déballé des carottes comme si c'était une véritable passion! Merci à ma fine équipe de collègues du laboratoire de géologie marine !

Ce travail n'aurait pas été possible sans le soutien financier attribué par le Fonds de recherche du Québec - Nature et technologies (FRQ-NT), qui m'a permis, grâce à une bourse de recherche de me consacrer pleinement à l'élaboration de ma thèse. Merci au GEOTOP pour m'avoir accordé une bourse supplémentaire.

Merci à toutes les courges ! Et il y en a eu un paquet ! Merci Gigi, Camille, Kev, Léo, Eliott, Eloisa, Charles, Agathe, Jeremy B., Jeremy T., Marie B., Elissa, Alissa, Laurence, Tristan, Alex, Anaïs, Sarah, Steven (oui, voici toutes les courges !!) pour la vie au quotidien avec vous qui m'a offert un bel exutoire pour me vider la tête. Merci aux débats endiablés, aux nombreux projets communautaires et culturels, à la kombucha, au cidre, à l'hydromel, à la bière, au levain, au kéfir, aux ateliers artistiques, au potager qui ont chacun trouvé leur place à la maison... Merci à mes partenaires d'escalade, de swing, de dessin, et de cueillette de champignons ! Merci à Maëva et Clémence d'exister et d'être mes fidèles confidentes! Puis à Jérémy et Jojo pour me faire voir la vie autrement ! Merci à Polan pour les petites escapades passées ensemble, en paddle ou en grimpe! Et, merci aux ami-e-s de Bordeaux, les grands passionnés de géologie, avec qui j'ai développé un amour pour les sciences naturelles et l'étude des cailloux!

On m'a dit une fois que faire une thèse, c'est comme embarquer sur des montagnes russes, il y a des hauts et des bas ! Avec de nombreuses descentes très rapides ! Dans ces descentes, mes parents ont été les seules personnes capables à me faire réaliser l'essentiel. La vie ne s'accomplit pas que dans le travail, mais plutôt dans la recherche d'un épanouissement personnel. « Peu importe ce que tu fais, tant que tu es heureuse on te soutiendra ». Voilà, cette phrase résume tout, rien que pour cela je vous dis 1000 fois merci. Merci de me soutenir dans mes projets, de m'accorder votre confiance et votre écoute dans n'importe quelle situation.

Maintenant, je laisse place à l'inconnu, aux voyages, à l'inattendu. Merci à Eliott qui m'accompagne dans de futurs projets d'aventure et de découverte, qui je l'espère, seront aussi enrichissants que l'expérience vécue ces dernières années sur cette belle terre canadienne.

RÉSUMÉ

L'estuaire et le golfe du Saint-Laurent (EGSL, Est du Canada) sont des milieux très dynamiques d'un point de vue sédimentaire. Pourtant, les voies de propagation des sédiments fluviaux ainsi que l'origine et le mélange des apports sédimentaires en milieu marin ne sont pas bien documentés dans cette zone. Or, ces connaissances sont fondamentales pour déterminer les sources principales des apports terrigènes et mieux comprendre la dynamique de ce système sédimentaire. Dans ce contexte, les propriétés physiques, la distribution granulométrique, la minéralogie, les éléments majeurs et traces, et les isotopes radiogéniques (néodyme et strontium) d'un ensemble de sédiments de surface et de carottes sédimentaires de l'EGSL ont été étudiées dans cette thèse afin d'évaluer et mieux documenter la variabilité climatique et océanographique naturelle au cours des 10000 dernières années (période Holocène). L'ensemble des données obtenues dans cette thèse permettent de : (1) documenter à long terme les relations qui existent entre les changements au sein de la dynamique sédimentaire et les changements climatiques et océanographiques majeurs survenus dans l'EGSL au cours de l'Holocène, et (2) d'améliorer la compréhension globale des principaux processus sédimentologiques et géochimiques opérants dans l'EGSL.

Dans le Chapitre 1, les données de minéralogie et de géochimie (éléments majeurs) ont permis de reconstituer la nature, l'origine et le transport des sédiments détritiques dans l'EGSL au cours de l'Holocène. L'analyse et la comparaison des différents traceurs détritiques ont permis de mettre en évidence deux régimes sédimentaires distincts dans l'EGSL au cours de l'Holocène. Au début de l'Holocène (10–8,5 cal. ka BP) les fortes décharges d'eau issues de la fonte de la calotte de glace Laurentienne contrôlent la dynamique sédimentaire dans l'EGSL. Cependant, à partir de 8,5 cal ka BP, les variations du niveau marin relatives provoquées par le rebond isostatique postglaciaire de la croûte continentale exercent un contrôle significatif sur le transfert de sédiment dans l'EGSL.

Dans le Chapitre 2, la comparaison entre les compositions isotopiques en néodyme (Nd) et strontium (Sr) ainsi que la distribution des terres rares (REEs) extraites des échantillons d'eau de mer et dans la fraction authigénique et déritique de plusieurs échantillons de sédiments de surface recueillis dans le chenal Laurentien ont permis d'évaluer le potentiel qu'ont les isotopes du Nd comme traceurs isotopiques des masses d'eau profonde dans l'EGSL. Les résultats obtenus suggèrent que la composition isotopique en Nd dans l'EGSL ne permet pas de tracer l'origine et/ou le mélange des

masses d'eau, mais plutôt d'identifier l'origine des différentes sources sédimentaires (ex. sédiments dérivés des roches métamorphiques et ignées du bouclier canadien vs. sédiments dérivés des roches sédimentaires appartenant aux Appalaches). De ce fait, nos résultats attestent que les isotopes radiogéniques forment de puissants outils pour retracer l'évolution des conditions d'altération continentale dans l'EGSL au cours du temps.

Dans le Chapitre 3, nous avons reconstitué l'évolution des conditions d'altération continentale dans l'EGSL au cours de l'Holocène à partir de la composition isotopique du Nd obtenue dans la fraction authigénique de deux carottes sédimentaires recueillies dans le chenal Laurentien. Les valeurs ϵ_{Nd} très peu radiogéniques enregistrées dans les sédiments au début de l'Holocène sont caractéristiques des sédiments provenant de la Côte-Nord. Ces données très peu radiogéniques sont en lien avec les très fortes décharges d'eau de fonte de la calotte de glace Laurentienne au début de l'Holocène qui érodent principalement le socle rocheux du bouclier canadien. Les résultats obtenus dans ce chapitre prouvent que les compositions isotopiques en Nd obtenues dans les sédiments de l'EGSL constituent un outil robuste pour évaluer les changements océanographiques et sédimentaires majeurs au cours de l'Holocène.

Dans l'ensemble, la contribution principale de cette thèse est en premier lieu l'établissement d'une nouvelle base de données grâce à laquelle il est possible de mettre en évidence l'évolution de la dynamique sédimentaire dans l'EGSL au cours de l'Holocène. De plus, ces résultats permettent d'identifier les principaux facteurs climatiques et océanographiques exerçant un contrôle sur le transfert de sédiments dans l'EGSL, rendant possible une reconstitution plus complète de son histoire environnementale depuis la dernière déglaciation.

Mots clés : Estuaire et Golfe du Saint-Laurent ; Holocène ; calotte de glace Laurentienne ; niveau marin relatif ; dynamique sédimentaire ; minéralogie ; géochimie ; isotopes radiogéniques ; terres rares.

ABSTRACT

The Estuary and Gulf of St. Lawrence (EGSL, Eastern Canada) are very dynamic environments from a sedimentary point of view. However, the origin, the mixing and the propagation of fluvial terrigenous sediments are not well understood in this area. Having a proper knowledge of these components is of primary importance to determine the main sedimentary sources as well as to understand the sedimentary dynamics in the EGSL. In this context, physical properties of sediments, grain-size, mineralogy, trace elements and radiogenic isotopes (neodymium and strontium) of surface sediments and sediment cores were analysed to evaluate and document the climatic and oceanographic variability over the past 10,000 years in the EGSL. The whole data acquired during this thesis will help (1) to document the potential long-term relationships between the variability in the sediment dynamics and major climatic and oceanographic changes during the Holocene, and (2) to improve the overall understanding of the main sedimentological and geochemical processes operating in the EGSL.

In Chapter 1, mineralogical and geochemical data of major elements have led to reconstruct the changes in the origin and transport of detrital sediments in the EGSL during the Holocene. The analysis and comparison of our detrital proxies revealed two distinct sedimentary regimes in the EGSL during this period. At the beginning of the Holocene (10-8.5 cal. ka BP), the meltwater discharge from the deglaciation of the Laurentide Ice Sheet seems to control the EGSL sediment dynamics. Later on, from 8.5 cal ka BP up to present, changes in the relative sea level caused by isostatic postglacial rebound of the continental crust exert a significant control on EGSL sediment transfer.

In Chapter 2, the comparison between the neodymium (Nd) and strontium (Sr) isotopic compositions and rare earth elements distribution (REEs) were analyzed in seawater samples and in the authigenic and detrital fractions of several surface sediment samples from the Laurentian channel. This was performed to evaluate the potential of Nd isotopes as a proxy to identify the bottom seawater masses in the EGSL. Our results suggest that the Nd isotopic composition recorded in the EGSL is not linked to the origin and mixing of seawater masses, but rather to the detrital particulates related to different continental sediment sources (e.g, sediments derived from metamorphic and igneous rocks of the Canadian Shield *vs.* sediments derived from Appalachian sedimentary rocks). Based on our results, the radiogenic isotopes represent powerful tools to trace the evolution of continental weathering in the EGSL over time.

In Chapter 3, we retraced the evolution of the continental weathering conditions over the last 10,000 years in the EGSL using the Nd isotopic composition obtained in the authigenic fraction of two sedimentary cores from the Laurentian channel. The unradiogenic ϵNd values recorded in sediments at the beginning of the Holocene are characteristic of a north shore origin. These values are related to the meltwater discharge from the deglaciation of the Laurentide ice sheet, causing erosion and weathering of the continental rocks and sediments of the north coast. These results show that the Nd isotopic composition obtained in EGSL sediments constitute a useful proxy for assessing the major oceanographic and sedimentary changes during the Holocene.

Overall, the main contribution of this thesis is the establishment of a new dataset, highlighting the sediment dynamics in the EGSL during the Holocene. Based on our results, it is possible to identify the main climatic and oceanographic forces acting on the sedimentary dynamics, allowing us to establish the global environmental history of the EGSL since the last deglaciation.

Keywords: Estuary and gulf of St.Lawrence ; Holocene ; Laurentide Ice Sheet ; relative sea level ; sedimentary dynamic ; mineralogy ; geochemistry ; radiogenic isotopes ; rare earth elements.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	vi
RÉSUMÉ.....	viii
ABSTRACT	x
TABLE DES MATIÈRES.....	xii
LISTE DES TABLEAUX	xviii
LISTE DES FIGURES	xix
LISTE DES ABRÉVIATIONS, DES SIGLES ET DES ACRONYMES	xxviii
LISTE DES SYMBOLES	xxx
INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	31
INTRODUCTION À LA PROBLÉMATIQUE.....	32
CONTEXTE POSTGLACIAIRE ET VARIATIONS DU NIVEAU MARIN RELATIF.....	32
UNITÉ STRATIGRAPHIQUE AU COURS DE LA DÉGLACIATION	37
NATURE ET ORIGINE DES SÉDIMENTS.....	38
CIRCULATION ESTUARIENNE	41
GÉNÉRALITÉ SUR LA COMPOSITION ISOTOPIQUE EN NÉODYME DES DIFFÉRENTES ROCHES À LA SURFACE DE LA TERRE.....	45
LE CYCLE DU NÉODYME DANS L’OCÉAN.....	50

DISTRIBUTION ET FRACTIONNEMENT DES TERRES RARES	54
OBJECTIFS DE RECHERCHE.....	57
METHODOLOGIE	63
ORGANISATION DE LA THÈSE.....	77
CHAPITRE 1	80
Influence de la calotte de glace Laurentienne et des variations du niveau marin relatif sur la dynamique sédimentaire dans l'Estuaire et le Golfe du Saint- Laurent depuis la dernière déglaciation	80
1.1. RÉSUMÉ EN FRANÇAIS DU PREMIER ARTICLE.....	80
1.2. INTRODUCTION	82
1.3. PHYSIOGRAPHIC AND GEOLOGICAL SETTING OF THE ESTUARY AND GULF OF ST. LAWRENCE	84
1.4. MATERIAL AND METHODS.....	89
1.4.1. Samples.....	89
1.4.2. Chronostratigraphic framework.....	90
1.4.3. Analytical procedure.....	91
1.4.3.1. Physical properties: Multisensor Core Logger analyses.....	91
1.4.3.2. Grain size distribution and end-member modelling analysis.	92
1.4.3.3. Bulk sediment mineralogy.....	93
1.4.3.4. Elemental geochemistry.....	94
1.4.3.5. Magnetic remanence analyses.	94
1.4.3.6. Statistical approach.....	95
1.5. RESULTS	98
1.5.1. Sediment characteristics and chronostratigraphic framework.....	98
1.5.2. Grain-size end-member	99

1.5.3. Mineralogical and geochemical associations.....	101
1.5.4. Laurentian Channel sediment cores.....	106
1.5.4.1. Lower St. Lawrence Estuary: Core COR0602-36PC.	106
1.5.4.2. South of Anticosti Island: Core COR0503-CL05-37PC.	107
1.5.4.3. Cabot Strait: Core COR0503-CL04-36PC.	108
1.5.5. Interpretation and discussion	109
1.5.5.1. Sedimentary regime during deglaciation (10–8.5 ka) — meltwater discharges	111
1.5.5.2. Sedimentary regime during the Holocene (8.5 cal. ka BP to present) — postglacial relative sea-level variations	113
1.6. CONCLUSIONS	117
1.7. ACKNOWLEDGEMENTS.	119
1.8. REFERENCES.....	120
CHAPITRE 2	128
Étude des concentrations en REEs et des compositions isotopiques en Nd et Sr obtenues sur des sédiments de surface de l'est du Canada : extraction du signal d'eau de mer et provenance détritique	128
2.1. RÉSUMÉ EN FRANÇAIS DU DEUXIÈME ARTICLE	128
2.2. INTRODUCTION	130
2.3. ENVIRONMENTAL SETTING	134
2.3.1. Regional morphology and geological setting	134
2.3.2. Hydrological setting.....	135
2.3.3. Seawater and sediment ϵNd and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ variations in eastern Canada and adjacent continental shelves	137
2.4. MATERIAL AND METHODS.....	138
2.4.1. Samples.....	138

2.4.2. Analytical procedures	140
2.4.2.1. Seawater treatment.....	140
2.4.2.2. Bulk sediment leaching.....	141
2.4.2.3. Bulk sediment digestion (detrital fraction)	142
2.4.2.4. Column chemistry: Sr and Nd separation.....	143
2.4.2.5. REE concentrations and Sr-Nd analysis	143
2.5. RESULTS	145
2.5.1. Seawater physical properties	145
2.5.2. Rare earth element concentrations.....	146
2.5.3. Strontium isotope signatures	149
2.5.4. Neodymium isotope signatures	150
2.6. DISCUSSION	153
2.6.1. Reliable extraction of the seawater signal: Seawater versus bulk sediment leachates.....	154
2.6.1.1. Vertical distribution of REEs throughout the seawater column	154
2.6.1.2. Distribution of REEs in leachate bulk sediment samples.....	157
2.6.1.3. Dissolved-particulate interactions of REEs	158
2.6.1.4. Strontium and neodymium isotope signatures.....	160
2.6.2. Sediment provenance.....	164
2.6.2.1. Detrital REE patterns	164
2.6.2.2. Detrital strontium and neodymium isotope signatures	165
2.7. SUMMARY AND CONCLUSION.....	168
2.8. ACKNOWLEDGEMENTS	170
2.9. REFERENCES	171
CHAPITRE 3	187

Evaluation de la dynamique sédimentaire dans l'Estuaire et le Golfe du Saint-Laurent au cours de l'Holocène par la composition isotopique en Nd et les concentrations en REEs.	187
3.1. RÉSUMÉ EN FRANÇAIS DU TROISIÈME ARTICLE	187
3.2. INTRODUCTION	189
3.3. ENVIRONMENTAL AND GEOLOGICAL SETTINGS	192
3.4. MATERIAL AND METHODS	195
3.4.1. Samples	195
3.4.2. Chronostratigraphic framework	196
3.4.3. Analytical procedures	198
3.4.3.1. Bulk sediment leaching	198
3.4.3.2. Sr and Nd separation: column chemistry	198
3.4.3.3. REE concentrations and Sr-Nd analysis	199
3.5. RESULTS	201
3.5.1. Sediment characteristics and chronostratigraphic framework	201
3.5.2. Rare earth element distribution	201
3.5.3. Strontium isotope signatures	203
3.5.4. Neodymium isotope signatures	204
3.6. DISCUSSION	205
3.6.1. Significance of the ϵ Nd signatures and geochemical composition of bulk sediment leachates	205
3.6.2. Deglacial–Holocene sediment dynamics in the Estuary and Gulf of St. Lawrence	210
3.6.2.1. Influence of meltwater discharges on the sedimentary dynamic (10–8 ka)	211
3.6.2.2. Sedimentary regime during the Holocene and establishment of the current stable oceanic conditions (8 cal. ka BP to present)	214
3.7. SUMMARY AND CONCLUSIONS	219

3.8. ACKNOWLEDGEMENTS	220
3.9. REFERENCES	221
CONCLUSIONS GÉNÉRALES ET PERSPECTIVES.....	234
EVOLUTION DE LA DYNAMIQUE SEDIMENTAIRE DANS L'ESTUAIRE ET LE GOLFE DU SAINT-LAURENT DEPUIS 10000 ANS	237
CALIBRATION DE LA COMPOSITION ISOTOPIQUE EN NÉODYME ET EN STRONTIUM.....	242
ISOTOPES RADIOGÉNIQUES ET CONCENTRATIONS EN ELEMENTS TRACES ET TERRES RARES COMME TRACEURS DE SOURCES CONTINENTALES DANS L'EGSL.....	246
ANNEXE 1	254
ANNEXE 2.....	255
ANNEXE 3.....	256
ANNEXE 4.....	257
ANNEXE 5.....	258
ANNEXE 6.....	259
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	260

LISTE DES TABLEAUX

Table 1. Coordinates and lengths of the three sedimentary piston cores studied herein.....	89
Table 2. Location of sediment samples with the corresponding seawater depth.	139
Table 3. Location of seawater samples together with the hydrological parameters. The salinity, potential temperature, and potential density obtained from the five seawater stations (COR1503-07, COR1207-007, COR1207-003, COR1206-025, and COR1206-030) are indicated.....	140
Tableau 4. REE concentrations from the five seawater stations (pmol/kg) and from the detrital (ppm) and authigenic (ppb) phase of marine sediments. REE were normalized to Post Archaean Australian Shale (Pourmand <i>et al.</i> 2012).	256
Tableau 5. Neodymium and strontium isotope composition obtained from the five seawater stations and from leached and detrital sediments.	257
Tableau 6. REE concentrations obtained from the authigenic phase of the two sediment cores COR0602-36PC (estuary) and COR0503-CL04-36PC (gulf). The ratio $(HREE/LREE)_n = (Tm+Yb+Lu)_n / (La+Ce+Pr+Nd)_n$, $(MREE)*_n = (2[Gd+Tb+Dy]_n / [HREE+LREE]_n)$ and $(Eu/Eu^*)_n = (2*Eu)_n / (Sm+Ga)_n$ are reported. All the REE were normalized to Post Archaean Australian Shale (PAAS, Pourmand <i>et al.</i> 2012).	258
Tableau 7. Neodymium and strontium isotopic composition obtained from the bulk leached sediments of the two sedimentary cores COR0602-36PC (estuary) and COR0503-CL04-36PC (gulf).	259

LISTE DES FIGURES

Figure 1. Bathymétrie de l'EGSL (modifié de Shaw <i>et al.</i> 2006). Les principaux chenaux et détroits sont spécifiés.	33
Figure 2. A. Enfouissement glacio-isostatique de la lithosphère et formation du bourrelet périphérique en bordure du glacier. B. Ajustement glacio-isostatique dû au rebond postglaciaire de la croûte terrestre et à la migration éventuelle du bourrelet périphérique (modifié de Oakley & Boothroyd 2012).	34
Figure 3. A. Représentation des quatre principaux scénarios (A, B, C et D) illustrant l'histoire des variations du NMR pour l'est du Canada et la côte nord-est des États-Unis, de 18 kyr BP (~21,7 ka cal BP) à nos jours. B. Illustration schématique de la position du bourrelet périphérique à 18 kyr BP et de nos jours. Le sens de migration du bourrelet est indiqué par la flèche et les différents points représentent la position des différents scénarios C. Démarcation théorique des différents scénarios (modifié de Quinlan & Beaumont 1981).....	36
Figure 4. Différentes unités sismiques identifiées dans le chenal Laurentien (modifié de St-Onge <i>et al.</i> 2008).....	37
Figure 5. Carte géologique simplifiée illustrant les différentes provinces géologiques autour de l'EGSL (modifiée de Loring & Nota 1973). Les principales compositions minéralogiques et magnétiques des roches de la côte nord et de la rive sud sont spécifiées.	41
Figure 6. Illustration schématique des différentes masses d'eau qui circulent dans l'EGSL (modifié de Koutikonsky & Bugden, 1991).....	43
Figure 7. Evolution temporelle de la température de l'eau de mer et de la saturation en oxygène à 300m de profondeur au niveau des masses d'eau proches de Rimouski (modifié de Gilbert <i>et al.</i> 2007).	45

Figure 8. Diagramme $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ en fonction du temps (en milliards d'années) pour le modèle CHUR (modifié de DePaolo & Wasserburg 1976).....	48
Figure 9. Carte mondiale représentant l'hétérogénéité de la composition isotopique en Nd sur les différents continents (Jeandel <i>et al.</i> 2007).....	49
Figure 10. Schéma illustrant les principales sources de néodyme à l'océan (modifié de Frank 2002).	51
Figure 11. Composition isotopique en néodyme des masses d'eau de surface (<100 m). Les flèches représentent les courants de surface. La signature isotopique en Nd des continents est représentée par des contours colorés au niveau des marges. CC: Courant des Canaries; EGC: Courant Est Groenlandais; FC: Courant de Floride; GS: Gulf Stream; IC: Courant d'Irminger; LC: Courant du Labrador; NAC: Courant Nord-Atlantique; NC: Courant de Norvège; NEC: Courant nord équatorial; WGC: Courant Ouest Groenlandais (Lambelet <i>et al.</i> 2016).....	53
Figure 12. Spectre schématique de distribution des REEs dans A) la fraction détritique de sédiments marins (modifié de Gutjahr <i>et al.</i> 2007) B) la fraction authigénique de sédiments marins (modifié de Gutjahr <i>et al.</i> 2007), et C) des échantillons d'eau de mer (modifié de Jeandel <i>et al.</i> 2013).	56
Figure 13. Localisation des échantillons sédimentaires de surface, des carottes sédimentaires et des différentes stations d'eau de mer analysés au cours de ce projet de recherche.....	64
Figure 14. Illustration des différentes compositions minéralogiques obtenues dans les sédiments de surface des trois carottes sédimentaires (A) COR0602-36PC, (B) COR0503-CL05-37PC, et (C) COR0503-CL04-36PC. Les résultats obtenus sont exprimés en %.	68
Figure 15. (A) Simplified oceanic circulation models from the EGS (modified from Galbraith <i>et al.</i> 2016) between October to December (black vectors) and April to June (blue vectors). (B) Simplified geological map of the land adjacent to the EGS (modified from Loring <i>et al.</i> 1973) showing the location of the three sedimentary piston cores studied herein.	88

Figure 16. Age models for cores COR0602-36PC, COR0503-CL05-37PC and COR0503-CL04-36PC. Modified from Barletta *et al.* (2010). 91

Figure 17. Biplots of the PC-1 versus PC-2 obtained from the log-centred transformation of the bulk mineralogical and geochemical data for cores COR0602-36PC (A) (B), COR0503-CL05-37PC (C) (D) and COR0503-CL04-36PC (E) (F). 97

Figure 18. Mean grain size versus depth for cores COR0602-36PC, COR0503-CL05-37PC and COR0503-CL04-36PC. The grey and orange areas represent glaciomarine and postglacial sediments, respectively. The sediment texture is indicated to the right of each diagram. St-c = silty clays; C-st = clayey silts; St = silts; S-md = sandy muds. Modified from Barletta *et al.* (2010). 98

Figure 19. End-member modelling analyses (EMMA) performed on the grain-size distribution of the detrital fraction of cores COR0602-36PC (A), COR0503-CL05-37PC (B) and COR0503-CL04-36PC (C). The grain-size distribution of the four first end-members accounts for more than 95% of the total variance. Four representative unmixed grain-size distributions as well as end-member scores (%) derived from EMMA are shown. 100

Figure 20. Multiproxy analysis for core COR0602-36PC. A. Relative sea level variations at Sept-Iles (Shaw *et al.* 2002). B. Geochemical log-ratio Zn/Sr. C. Mineralogical ratio phyllosilicates/(plagioclase+K-feldspar). D. Grain-size end-members Log(EM2/EM1). E. Geochemical log-ratio Zr/Al. F. Pseudo S-ratio magnetic parameter. G. Magnetic susceptibility (k_{lf}). H. a^* indicates sediment colour variations from green to red. I. Dolomite content variations. Note that, organic matter and biogenic carbonate were removed with peroxide (30%) and hydrochloric acid (0.5 N), respectively, before bulk mineralogical analysis. 103

Figure 21. Multiproxy analysis for core COR0503-CL05-37PC. A. Relative sea level at the eastern New Brunswick (Shaw *et al.* 2002). B. Geochemical log-ratio Si/K. C. Mineralogical ratio phyllosilicates/(plagioclase+K-feldspar). D. Grain-size end-members Log(EM2/EM1). E. Geochemical ratio Zr/Al. F. Pseudo S-ratio magnetic parameter. G. Magnetic susceptibility (k_{lf}). H. a^* indicates sediment colour variations from green to red. I. Dolomite content variations. Note that, organic matter and

biogenic carbonate were removed with peroxide (30%) and hydrochloric acid (0.5 N), respectively, before bulk mineralogical analysis..... 104

Figure 22. Multiproxy analysis for sedimentary core COR0503-CL04-36PC. A. Relative sea level at Port au Port (Shaw *et al.* 2002). B. Geochemical log-ratio Zn/Sr. C. Mineralogical ratio phyllosilicates/(plagioclase+K-feldspar). D. Grain-size end-members Log(EM2/EM1). E. Geochemical log-ratio Zr/Al. F. Pseudo S-ratio magnetic parameter. G. Magnetic susceptibility (k_{lf}). H. a^* indicates sediment colour variations from green to red. I. Dolomite content variations. Note that, organic matter and biogenic carbonate were removed with peroxide (30%) and hydrochloric acid (0.5 N), respectively, before bulk mineralogical analysis. 105

Figure 23. Evolution of the relative sea level over the last 10 000 years (Shaw *et al.* 2002) represented on three different places from the Estuary and Gulf of St. Lawrence: Sept-Isles (A), New-Brunswick border (B) and Port au Port (C). Two zones described by Clark *et al.* (1978) have also been represented (the inset at the top left): Zone 1 had a relative sea level around 80 m higher at 10 cal. ka BP and progressively decreases until today; and Zones 1–2 (a transition zone) had a higher sea level followed by a lower relative sea level around 8 cal. ka BP, and a gradual re-increase in sea level after that. The positions of the three sedimentary cores studied here are also shown..... 110

Figure 24. Evolution of sedimentary dynamics between 10-8.5 cal. ka BP and since 8.5 cal. ka BP. During the early Holocene (A), the sedimentary dynamics is mainly controlled by the meltwater discharges due to the rapid retreat of the southeastern margin of the LIS on the North Shore (LIS position is schematic for the period from 10 to 9 cal. ka BP; Shaw *et al.* 2002). The sedimentary contribution of the Appalachians is induced by a high relative sea level in the estuary and by a low relative sea level in the gulf, causing a strong erosion of the Magdalen Shelf (modified from Shaw *et al.* 2002). From 8.5 cal. ka BP to the present (B), variations in relative sea level represent the predominant forces acting on the EGSL sedimentary dynamics. A sharp discrimination of sedimentary sources appears, with the North Shore becoming the main sediment supply in the estuary whereas the South Shore appears as the main sedimentary sources in the gulf..... 118

Figure 25. General map of the Estuary and Gulf of St. Lawrence representing the location of the different sediments in the core-tops and seawater stations studied herein. The continental geological provinces are illustrated according to Farmer <i>et al.</i> (2003) with the ϵNd signatures of Labrador Current Water ($\epsilon\text{Nd} = -15$; Lacan and Jeandel 2004; Lacan <i>et al.</i> 2012) and North Atlantic Current Water ($\epsilon\text{Nd} = -11$; Spivack and Wasserburg 1988; Lacan <i>et al.</i> 2012). A simplified model of sea surface circulation is schematized according to Galbraith <i>et al.</i> (2016).	133
Figure 26. (A) Salinity versus potential temperature and (B) Salinity versus potential density obtained from the five seawater stations (COR1503-07, COR1207-007, COR1207-003, COR1206-025, and COR1206-030).	146
Figure 27. Distribution of (A) Nd concentrations, (B) Ce/Ce^* ($\text{Ce}/\text{Ce}^* = 2[\text{Ce}]_n / ([\text{La}]_n + [\text{Pr}]_n)$), and (C) LREE/HREE ratio obtained from the five seawater stations. (D) Vertical distribution of suspended particulate matter from the Gulf (station 39; Sundby, 1974) and Estuary of St. Lawrence (station 38 from Yeats <i>et al.</i> , 1979; stations F1 and EM4 from Neumeier, personal communication 2017). (E) Vertical distribution of the salinity obtained from the five seawater stations.	148
Figure 28. (A) REE patterns normalized to PAAS at the different depths of the five stations. (B) REE patterns normalized to PAAS for the leachate sediment samples. (C) REE patterns normalized to PAAS for the detrital sediment samples.	149
Figure 29. Vertical profiles of ϵNd values at the five seawater stations along a W-E salinity transect from the EGSL.	151
Figure 30. Spatial distribution of ϵNd obtained in the (A) leachate surface sediments and (B) detrital surface sediments.	152
Figure 31. ϵNd detritic vs ϵNd obtained on leachate sediment. The Appalachian area is composed by the surface sediments obtained on the cores COR0902-16BC, COR0503-CL03-35BC, 2003-033-030PC, COR1004-ECL-BC and COR1002-27B. The Grenville Province area is composed by the surface sediments obtained on the cores COR0503HONOI-14BC, COR1004-CE-BC, COR-0602-043-BC and COR0602-045BC. The Baffin Bay area is defined by the sediment sample MD99-2236.	153

Figure 32. Comparison of HREE/LREE vs. MREE* crossplots (Du *et al.* 2016) obtained from seawater samples, and authigenic and detrital sediment samples. A mixing line between the most HREE-enriched oxic pore waters (Haley *et al.* 2004) and the most MREE-enriched leachates (Gutjahr *et al.* 2010) reflects the “authigenic-pore water array” (dashed line). 159

Figure 33. Relative contribution of Appalachian source vs. the North American Shield. The relative percentages were calculated with the Nd isotope composition from the North American Shield ($^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.51105$; Innocent *et al.* 1997) and Appalachian sources ($^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.512045$; Fagel and Hilaire Marcel 2006) according to $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}_{(\% \text{Grenville-Prov})} = [((^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}_{\text{sample}}) - (0.512045 - 0.51105)) / (0.512045 - 0.51105)] * 100$ 163

Figure 34. Comparison of detrital sediment sample sources with (A) ϵNd versus $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios (B) ϵNd versus La/Yb (C) La/Yb vs Gd/Yb. 168

Figure 35. Simplified map of the continental geological provinces around the Estuary and Gulf of St. Lawrence (modified from Farmer *et al.* 2003). The locations of the sediment cores COR0602-36PC (estuary; blue star) and COR0503-CL04-36PC (gulf; red star) studied herein are indicated. The location of cores MD95-2033 (orange circle; Stevenson *et al.* 2008) and 91-045-094 (green circle; Fagel *et al.* 1999) are also shown. The ϵNd signatures of the Labrador Current Water ($\epsilon\text{Nd} = -15$; Lacan and Jeandel 2004; Lacan *et al.* 2012) and North Atlantic Current Water ($\epsilon\text{Nd} = -11$; Spivack and Wasserburg 1988; Lacan *et al.* 2012) are reported. A simplified model of sea surface circulation is schematized according to Galbraith *et al.* (2016). 193

Figure 36. Age models for cores COR0602-36PC and COR0503-CL04-36PC, modified from Barletta *et al.* (2010). The age–depth relationship was built with a Bayesian approach using the R-package Bacon (Blaauw and Christen 2011). The red dashed line shows the best age model and the black shading represents the chronological uncertainties (95% confidence interval). The green line shows the changes in sedimentation rates along depth. The light blue and light gray areas represent glaciomarine and postglacial sediments respectively. The sediment texture is indicated to the right of each diagram (modified from Barletta *et al.* 2010). St-c = silty clays; C-st = clayey silts; St = silts; S-md = sandy muds. 197

- Figure 37. REE patterns normalized to PAAS (Pourmand et al., 2012) for the bulk leachate sediment samples of (A) core COR0503-CL04-36PC (gulf) and (B) core COR0602-36PC (estuary)..... 203
- Figure 38. (A) Log(Al/Nd) ratio compared to the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopic composition and (B) comparison of HREE/LREE vs. MREE* cross-plots (Du *et al.* 2016) obtained from the bulk sediment leachate of the sediment cores COR0602-36PC (estuary) and COR0503-CL04-36PC (gulf) and compared with detrital surface sediments, leachate surface sediment and seawater samples from Casse *et al.* under review. 207
- Figure 39. Relationship between ϵNd (this study) and (A) Log(EM2/EM1), (B) $\text{Phy}/(\text{Plg}+\text{Kfs})$, (C) Log(Zn/Sr) ratios for the sediment cores COR0602-36PC (estuary) and COR0503-CL04-36PC (gulf) obtained by Casse *et al.* (2017). The sediment samples are differentiated according to their age..... 210
- Figure 40. Comparison of Nd isotopic evolution of the cores COR0602-36PC (estuary) and COR0503-CL04-36PC (gulf), studied here, and cores MD95-2033 and 91-045-094, studied by Stevenson *et al.* (2008) and Fagel *et al.* (1999) respectively. 213
- Figure 41. Multiproxy analysis for core COR0602-36PC and core COR0503-CL05-37PC illustrating the evolution of sedimentary dynamics between 10–8 cal. ka BP and since 8 cal. ka BP. The relative sea level variations, Log(Zn/Sr), $\text{Phy}/(\text{Plg}+\text{Kfs})$, Eu/Eu^* , HREE/LREE and ϵNd are compared for each sediment core during the Holocene. During the early Holocene, the meltwater discharges induced by the rapid retreat of the LIS on the North Shore appear to be the predominant force acting on the sedimentation (LIS position is schematic for the period from 10 to 9 cal. ka BP; Shaw *et al.* 2002). Beyond 8 cal. ka BP, the sediment dynamic is mainly controlled by variations in the relative sea level..... 215
- Figure 42. Relationship between $\text{Phy}/(\text{Plg}+\text{Kfs})$ and $(\text{Eu}/\text{Eu}^*)_n$ for the sediment cores COR0602-36PC (estuary) and COR0503-CL04-36PC (gulf). The sediment samples are differentiated according to their age. 218
- Figure 43. Illustration schématique de la dynamique sédimentaire entre 10 et 8,5 ka cal BP. La fonte de l'inlandsis laurentidien agit comme le forçage principal sur le transport des sédiments au début de l'Holocène. Les très faibles valeurs ϵNd enregistrées dans les sédiments et les taux de sédimentation importants enregistrés au

début de l'Holocène témoignent du retrait de la calotte de glace LIS sur la Côte Nord. Les données minéralogiques et géochimiques obtenues sur les carottes sédimentaires prélevées au fond du chenal Laurentien témoignent d'un mélange sédimentaire entre les roches provenant de la côte nord et celles issues de la chaîne des Appalaches. La sédimentation essentiellement dominée par des sédiments argileux indique un environnement glacio-marin distal. 235

Figure 44. Illustration schématique de la dynamique sédimentaire entre 8,5 ka cal BP et l'actuel. Les variations du NMR agissent comme le forçage principal sur la dynamique sédimentaire dans l'EGSL. Les valeurs ϵ_{Nd} plus radiogéniques enregistrées dans les sédiments et la chute du taux de sédimentation montrent que le retrait de la calotte de glace LIS n'exerce plus de contrôle significatif sur le transport sédimentaire dans l'EGSL. Les données minéralogiques et géochimiques obtenues sur les carottes sédimentaires prélevées au fond du chenal Laurentien montrent une discrimination des principales sources sédimentaires entre l'estuaire et le golfe. L'apparition d'une sédimentation plus grossière dominée par les silts témoigne de l'installation des conditions océanographiques actuelles avec la mise en place du courant de Gaspé. 236

Figure 45. Carte représentant les proportions relatives des argiles des différents échantillons (Thoby 2014). 241

Figure 46. Identification des sources continentales potentielles de Pb à partir des ratios isotopiques $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (modifié de Foster & Vance 2006). 249

Figure 47. Comparaison des rapports isotopiques ϵ_{Nd} et ϵ_{Hf} dans différents réservoirs terrestres. La compilation des données obtenue à partir de roches mantelliques, de la croûte continentale ainsi que sur des encroulements de fer et de manganèse et sur des échantillons d'eau de mer a permis de mettre en évidence une zone « eau de mer » et une « zone terrestre » (Godfrey *et al.* 1997 ; Vervoort *et al.* 1999 ; Albarède *et al.* 1998 ; David *et al.* 2001 ; Frank *et al.* 2002). 251

Figure 48. Comparison of magnetic susceptibility profiles of cores MD99-2221 and COR0602-36PC. Correlative magnetic features are indicated. The last age-depth point of core MD99-2221 was used in the age model of core COR0602-36PC. 254

Figure 49. Vertical distribution of the bulk mineralogical and geochemical data obtained on the sedimentary cores COR0503-CL04-36PC (A-B), COR0503-CL05-37PC (C-D) and COR0602-36PC (E-F).....	255
--	-----

LISTE DES ABRÉVIATIONS, DES SIGLES ET DES ACRONYMES

BP	<i>Before present</i> , avant le présent
Cal	<i>Calibrated dates</i> , âges calibrés
Ce	Cerium
CHUR	<i>Chondritic Uniform Reservoir</i> , réservoir uniforme chondritique
DMG	Dernier Maximum Glaciaire
ETR	Éléments des terres rares
EGSL	Estuaire et Golfe du Saint-Laurent
Eu	Europium
GEOTOP	Centre de recherche en Géochimie isotopique et en Géochronologie
HREE	<i>Heavy Rare Earth Element</i> , éléments des terres rares lourdes
IML	Institut Maurice-Lamontagne
ISMER	Institut des sciences de la mer de Rimouski
Kfs	Feldspaths potassiques
LC	<i>Labrador Current</i> , courant du Labrador
LIS	<i>Laurentide Ice Sheet</i> , inlandsis Laurentidien
LREE	<i>Light Rare Earth Element</i> , éléments des terres rares légères

MREE	<i>Medium Rare Earth Element</i> , éléments des terres rares moyens
MSCL	Multi Sensor Core Logger
NACW	<i>North Atlantic Current Water</i> , courant nord Atlantique
NMR	Niveau marin relatif
Nd	Néodyme
PAAS	<i>Post Archaean Australian Shale</i> , schiste australien post-archéen
Phy	Phyllosilicates
Plg	Plagioclases
REE	<i>Rare Earth Element</i> , éléments des terres rares
SPM	Suspended particulate matter
Sr	Strontium
UQAR	Université du Québec à Rimouski

LISTE DES SYMBOLES

α	Alpha
ε	Epsilon
μ	Mu
ka	Milliers d'années
Å	Ångström
θ	Thêta

INTRODUCTION GÉNÉRALE

L'introduction générale de cette thèse présente la problématique globale du projet de recherche dans un contexte sédimentologique, paléoenvironnementale et paléoclimatique. Dans un premier temps, l'environnement postglaciaire présent au début de l'Holocène au niveau de l'estuaire et du golfe du Saint-Laurent (EGSL) ainsi que les variations du niveau marin relatif (NMR) subséquentes à la déglaciation seront remis en contexte de façon à comprendre les grandes caractéristiques climatiques et océanographiques qui initient notre étude. Dans un second temps, les travaux antérieurs faisant part de l'état des lieux des sédiments d'un point de vue granulométrique, minéralogique et géochimique ainsi que les grands traits de la circulation estuarienne seront énoncés. De plus, il sera discuté du potentiel des isotopes du néodyme (Nd) pour mener des études paléoclimatiques. L'objectif général de cette thèse sera articulé au travers de trois objectifs spécifiques qui seront énumérés et discutés autour des principales questions de recherche. Enfin, la méthodologie utilisée pour répondre aux différents objectifs sera exposée. Cette introduction générale sera suivie par la présentation détaillée des trois chapitres de la thèse, exposant les réalisations majeures de l'auteure au cours du projet de recherche.

INTRODUCTION À LA PROBLÉMATIQUE

CONTEXTE POSTGLACIAIRE ET VARIATIONS DU NIVEAU MARIN RELATIF

L'EGSL forme un environnement de transition entre les eaux marines provenant du nord-ouest de l'océan Atlantique et les eaux douces s'écoulant des bassins versants des Grands Lacs et du fleuve Saint-Laurent. Le fleuve Saint-Laurent possède un bassin de drainage d'environ $1.3 \times 10^6 \text{ km}^2$ et, en ce qui concerne le ruissellement d'eau douce dans l'océan Atlantique Nord, sa décharge est la deuxième plus grande en Amérique du Nord après la rivière Mississippi (Bourgault & Koutitonsky 1999). La dynamique océanographique et sédimentaire dans cette région est fortement influencée par les changements hydrologiques au sein du bassin versant du Saint-Laurent, ainsi que par la variabilité climatique et océanographique dans le nord-ouest de l'océan Atlantique (Bugden 1991; Drinkwater & Gilbert 2004; Gilbert *et al.* 2005, 2007; Gamboa *et al.* 2010). La bathymétrie de l'EGSL est principalement caractérisée par le chenal Laurentien, une vallée sous-marine en forme de « U », qui est le produit de l'action érosive de courants glaciaires lors des glaciations quaternaires (Piper *et al.* 1990; St-Onge *et al.* 2011). Ce chenal varie entre 250 et 500m de profondeur et s'étend du plateau continental est canadien jusqu'aux environs de Tadoussac (St-Onge *et al.* 2011). Dans la partie nord-est du golfe, le chenal Anticosti et le chenal Esquiman forment également deux vallées sous-marines en forme de « U » d'origine glaciaire (Figure 1).



Figure 1. Bathymétrie de l'EGSL (modifié de Shaw *et al.* 2006). Les principaux chenaux et détroits sont spécifiés.

La morphologie générale et les paysages autour de l'EGSL ont été fortement influencés par le dernier maximum glaciaire (DMG) il y a environ 21000 ans, lorsque les calottes de glace ont atteint leur volume maximal (Mix *et al.* 2001). La calotte de glace Laurentienne (LIS), qui couvrait des millions de kilomètres carrés, s'étendait il y a 21000 ans sur la majeure partie du Canada et des États-Unis. Selon Stea *et al.* (2004), les provinces à l'est du Canada étaient entièrement couvertes de glace lors du DMG. En effet, les calottes de glace recouvraient toute la vallée du Saint-Laurent pour s'étendre plus à l'est au niveau des provinces maritimes ainsi qu'au sud de la Nouvelle-Angleterre (Dyke 2004). Cette très grande quantité de glace sur le continent Nord Américain a fortement modifié son environnement, notamment en provoquant des variations de la position de la croûte continentale. Selon

Koohzare *et al.* (2008), les dômes de glace présents à la surface du continent ont créé un enfoncement de la croûte terrestre, et le matériel mantellique sous-jacent a migré vers les régions circonvoisines, créant ainsi un bourrelet périphérique. Le réchauffement postglaciaire, principalement contrôlé par des modifications de l'insolation liées aux irrégularités de l'orbite terrestre, a provoqué la fonte de la LIS dans l'hémisphère nord, entraînant différentes phases d'évolution de la position de la croûte continentale dans les régions du Saint-Laurent. Ainsi, lorsque les calottes glaciaires fondent, le bourrelet périphérique migre en direction des glaciers en récession, c'est-à-dire vers les régions autrefois prises par la glace (Figure 2). De cette façon, les régions surélevées par la présence du bourrelet périphérique au cours du DMG sont en subsidence pendant la déglaciation, alors que les zones enfoncées par le poids des glaciers sont en surrection (on parle alors de rebond post-isostatique).

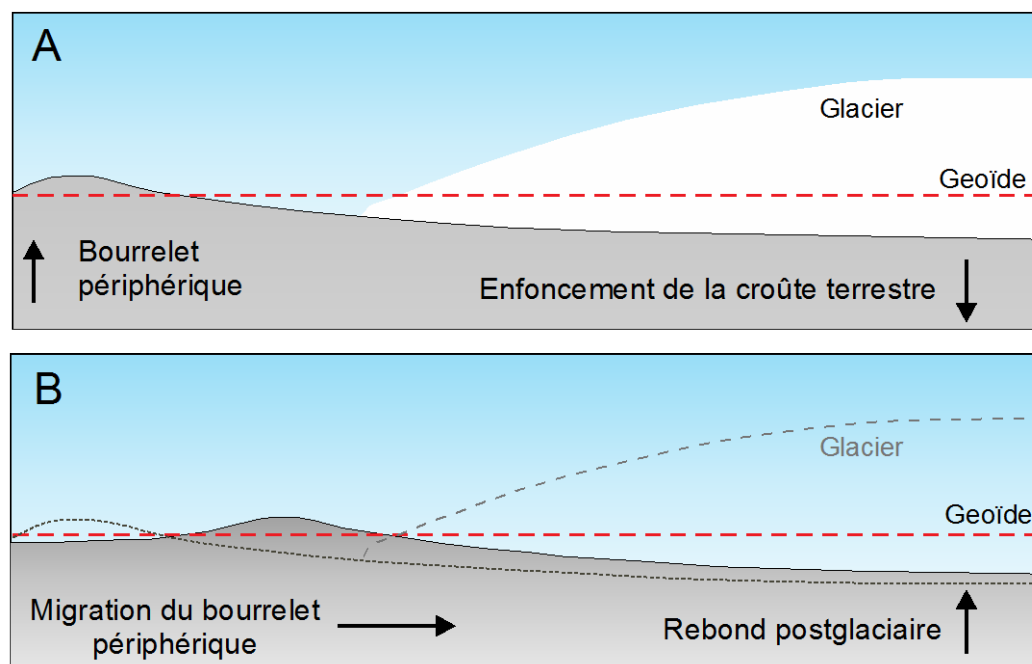


Figure 2. A. Enfoncement glacio-isostatique de la lithosphère et formation du bourrelet périphérique en bordure du glacier. B. Ajustement glacio-isostatique dû au rebond postglaciaire de la croûte terrestre et à la migration éventuelle du bourrelet périphérique (modifié de Oakley & Boothroyd 2012).

Ces variations de la position de la croûte continentale ont provoqué des variations au sein du NMR. Plusieurs auteurs se sont penchés sur l'étude de ces variations dans différentes zones géographiques à l'est du Canada, permettant de mettre en évidence quatre principaux scénarios (Quinlan & Beaumont 1981; Dyke & Peltier 2000; Shaw *et al.* 2002) (Figure 3):

- Les régions qui étaient recouvertes par de grandes quantités de glace au DMG ont été très fortement affaissées, montrant une émergence postglaciaire constante (type A).
- Les zones proches de la marge glaciaire, à l'intérieur et à l'extérieur de celle-ci, révèlent en premier lieu une courte submersion suite au retrait de la glace, suivie par une émergence et finalement, une phase de transgression continue (type B).
- La zone de type C est caractérisée par un NMR qui n'a jamais excédé le niveau actuel.
- Les régions distales par rapport au glacier ont une submersion postglaciaire continue (type D).

Ce modèle de variations de NMR postglaciaire est proposé comme étant le résultat combiné du relèvement isostatique, de la migration et de la subsidence du bourrelet périphérique ainsi que de la hausse eustatique provoquée par la fonte des inlandsis (Dyke & Peltier 2000; Koohzare *et al.* 2008). Ces facteurs doivent être pris en considération étant donné que les changements du NMR le long du chenal Laurentien n'ont pas évolué de façon synchrone, ceci pouvant affecter les vitesses de sédimentation, l'origine des sources sédimentaires et les proxies paléoclimatiques.

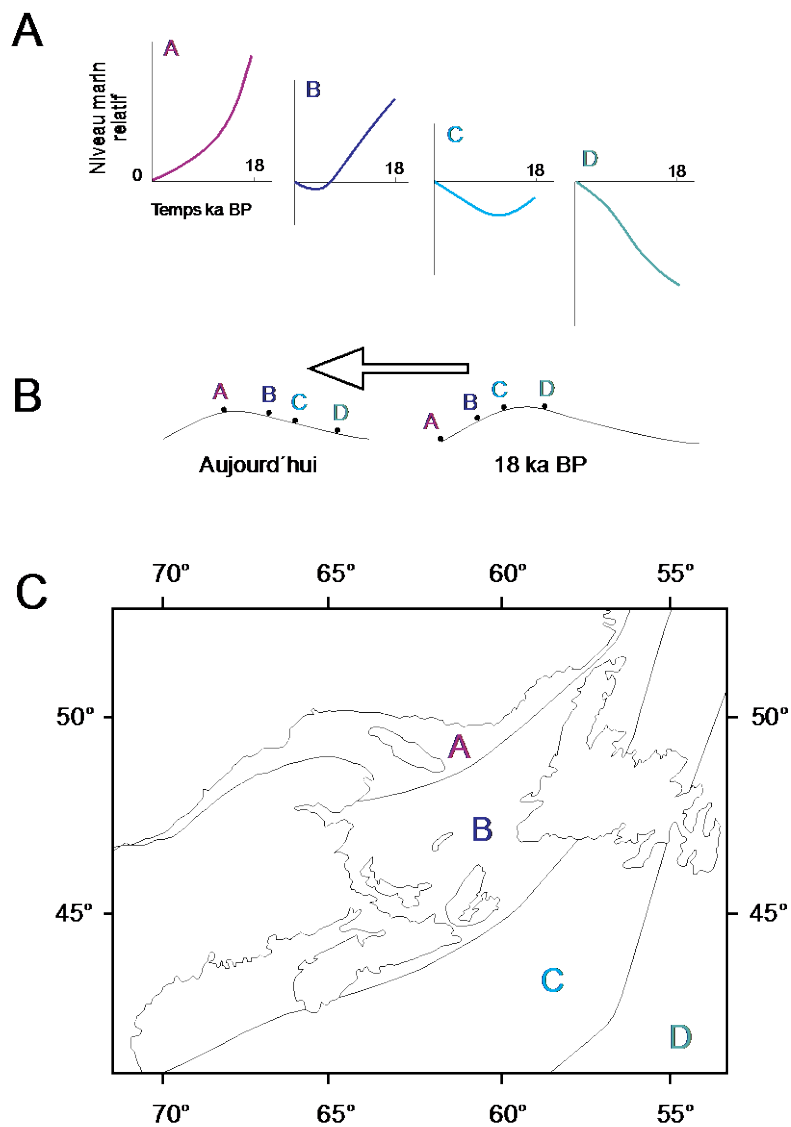


Figure 3. A. Représentation des quatre principaux scénarios (A, B, C et D) illustrant l'histoire des variations du NMR pour l'est du Canada et la côte nord-est des États-Unis, de 18 kyr BP (~21,7 ka cal BP) à nos jours. B. Illustration schématique de la position du bourrelet périphérique à 18 kyr BP et de nos jours. Le sens de migration du bourrelet est indiqué par la flèche et les différents points représentent la position des différents scénarios C. Démarcation théorique des différents scénarios (modifié de Quinlan & Beaumont 1981).

UNITÉ STRATIGRAPHIQUE AU COURS DE LA DÉGLACIATION

L'EGSL représente le principal système de drainage des décharges d'eau de fonte pour la marge Est de la calotte de glace laurentienne, entraînant des taux de sédimentation très élevés au sein du chenal Laurentien lors de la déglaciation. Ce dernier est principalement caractérisé par des successions sédimentaires quaternaires qui peuvent atteindre jusqu'à 450m d'épaisseur (St-Onge *et al.* 2008; Duchesne *et al.* 2010). Au cours de la phase initiale de la dernière déglaciation, les taux de sédimentation atteignent plus de 30 m.ka^{-1} , puis chutent abruptement au début de l'Holocène entre $100\text{-}400 \text{ cm.ka}^{-1}$ (St-Onge *et al.* 2003; Mattheus *et al.* 2007 ; Barletta *et al.* 2010). Huit unités sismiques distinctes caractérisent les successions sédimentaires quaternaires observées dans le chenal Laurentien (Duchesne & Bellefleur 2007; Duchesne *et al.* 2010) (Figure 4).

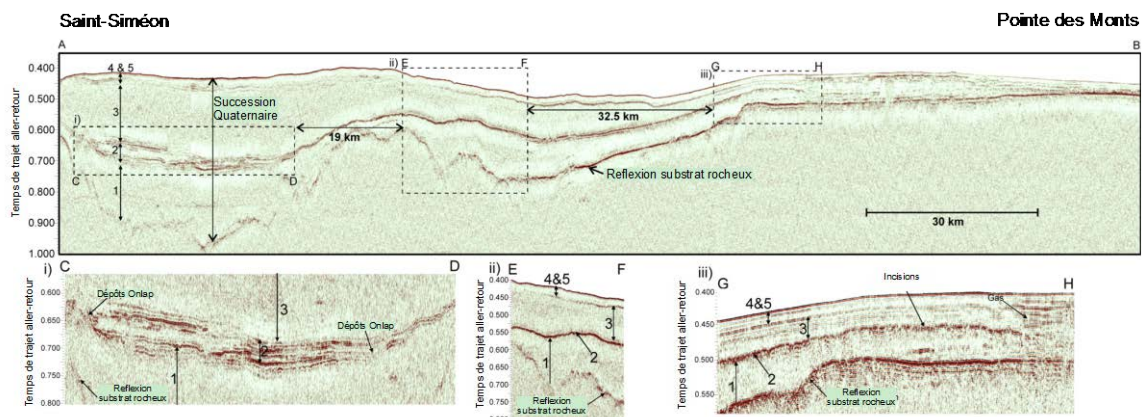


Figure 4. Différentes unités sismiques identifiées dans le chenal Laurentien (modifié de St-Onge *et al.* 2008)

Les unités 1 et 2 ont une épaisseur très variable et remplissent la plupart des principales dépressions rocheuses présentes dans l'estuaire du Saint-Laurent. L'unité 1 qui est la plus ancienne, enregistre plus de 150 m de sédiments post-glaciaires ou pré-Wisconsinien (stade isotopique ≥ 5) avec des taux d'accumulation sédimentaire très élevés (St-Onge *et al.*

2008). L'unité 2 enregistre près de 68m de dépôts sédimentaires et s'est déposée pendant une phase de stabilisation marquée par des avancées locales de la calotte glaciaire Laurentidienne au niveau de la mer de Goldthwait avant – ou pendant le Dryas récent. Cette unité est recouverte par une séquence sédimentaire très épaisse atteignant 250 m de dépôts dans l'estuaire du Saint-Laurent (St-Onge *et al.* 2008). L'unité 3 est présente sur l'ensemble de la partie inférieure de l'estuaire du Saint-Laurent et remplit partiellement des bassins trouvés en bordure du plateau le long de l'estuaire. Elle est essentiellement composée de dépôts argileux glacio-marins ($\geq 8,5$ cal. ka BP). Les unités 4 et 5, associées à des sédiments postglaciaires ($\leq 8,5$ cal. ka BP; St-Onge *et al.* 2003) ont une épaisseur de sédiments constante, ce qui suggère qu'elles ont été déposées dans des conditions hémipélagiques. Les unités 6, 7 et 8 ont été déposées par des processus sédimentaires locaux associés à des mouvements de masses, des deltas sous-marins ainsi que des courants de contour le long des flancs du chenal Laurentien. Les profils sismiques de haute résolution obtenus dans l'EGSL sont en corrélation avec les faciès sédimentaires observés dans les carottes de sédiments indiquant que les tills, les sédiments glacio-marins et les dépôts argileux postglaciaires caractérisent la stratigraphie régionale de l'EGSL entre la fin du Pléistocène et l'Holocène (e.g. Loring & Nota 1973; Josenhans & Lehman 1999; Duchesne *et al.* 2010; St-Onge *et al.* 2011).

NATURE ET ORIGINE DES SÉDIMENTS

Les sédiments de surface dans l'EGSL sont caractérisés par des sédiments fins (notamment des silts fins) dans la partie centrale du chenal Laurentien, et par des sédiments plus grossiers (des graviers, du sable, et en moindre proportion des silts fins) au niveau de la pente et des plateaux adjacents (Loring & Nota 1973; St-Onge *et al.* 2003; Pinet *et al.* 2011; Jaegle 2015). La matière particulaire en suspension présente dans la colonne d'eau de l'EGSL est majoritairement d'origine détritique (60 à 90 %) et la taille moyenne des grains est très fine, généralement comprise entre 5 et 7 μm (D'Anglejan & Smith 1973; Barletta *et al.* 2010; Pinet

et al. 2011). Actuellement, les taux de sédimentation varient entre 0,70 cm.an⁻¹ dans la partie estuarienne du chenal laurentien et 0.04 cm.an⁻¹ dans le golfe (Smith & Schafer 1999). Dans cette région, la sédimentation détritique est influencée par des variations saisonnières au sein des précipitations de pluie ou de neige, par les décharges d'eau douce amenées par les rivières, par la circulation atmosphérique, par les courants de marée, par l'énergie des vagues et par la formation de glace de mer (D'Anglejan & Smith 1973; Dionne 1993; Saucier *et al.* 2003; Hargrave *et al.* 2007; Scully & Friedrichs 2007). En raison des taux de sédimentation très élevés dans le chenal Laurentien, les séquences sédimentaires déposées au fond du chenal représentent des enregistrements exceptionnels pour reconstituer les changements de provenance du matériel terrigène, les mécanismes du transport sédimentaire, la dynamique sédimentaire et les conditions climatiques passées de l'EGSL. Cependant, la nature, l'origine et le transport des sédiments détritiques dans l'EGSL ainsi que la variabilité sédimentaire au cours du temps sont jusqu'à présent très peu documentés (D'Anglejan 1969; D'Anglejan & Smith 1973; Pinet *et al.* 2011). Les signatures minéralogiques, géochimiques et magnétiques des sédiments terrigènes transportés par les rivières de la Côte-Nord et de la Côte-Sud vers l'EGSL sont spécifiques aux différentes provinces géologiques réparties de part et d'autre du Saint-Laurent (Loring & Nota 1973; Jaegle 2015). Les apports sédimentaires dans l'EGSL sont principalement issus de l'érosion et de l'altération des roches métamorphiques de la province de Grenville sur la Côte-Nord ainsi que des roches sédimentaires paléozoïques de la chaîne des Appalaches sur la Côte-Sud, des provinces maritimes et de la Côte-Ouest de Terre Neuve (Loring & Nota 1973; Jaegle 2015). Ces provinces géologiques ont des signatures minéralogiques, géochimiques et magnétiques distinctes (Loring & Nota 1973; Jaegle 2015) (Figure 5):

- Les roches métamorphiques et ignées de la province de Grenville composant le bouclier canadien sur la Côte-Nord présentent un enrichissement en amphiboles, feldspaths potassiques, plagioclases, et des couches mixtes d'illite et de smectite. Elles sont fortement enrichies en magnétite et ont une forte susceptibilité magnétique (K_{lf} proche de 1).

- Les roches sédimentaires paléozoïques de la chaîne des Appalaches sur la Côte-Sud sont caractérisées par un enrichissement en quartz et phyllosilicates (notamment en illite et chlorite). Elles sont enrichies en hématite et ont une faible susceptibilité magnétique.

D'autre part, les roches sédimentaires paléozoïques (incluant le calcaire et la dolomite) qui affleurent à la surface de l'île d'Anticosti et sur la Côte-Ouest de Terre-Neuve représentent également des sources locales de sédiments vers le golfe du Saint-Laurent (Loring & Nota 1973; Ebbestad & Tapanila 2005). Avec un taux d'altération des carbonates d'environ 89% par rapport aux silicates, l'altération et la dissolution des carbonates représente un processus chimique majeur dans l'EGSL (Gaillardet et al., 1999; Yang et al., 1996). Il est donc important de prendre en considération que les sources d'éléments chimiques tels que le Ca ou le Sr peuvent être fortement liées aux carbonates détritiques présents sur les continents adjacents (dans les calcaires et dolomites).

Les variations au sein de la composition minéralogique, géochimique et magnétique des sédiments prélevés dans le chenal Laurentien peuvent être attribuées à des changements de contribution relative des différentes sources sédimentaires au cours du temps.

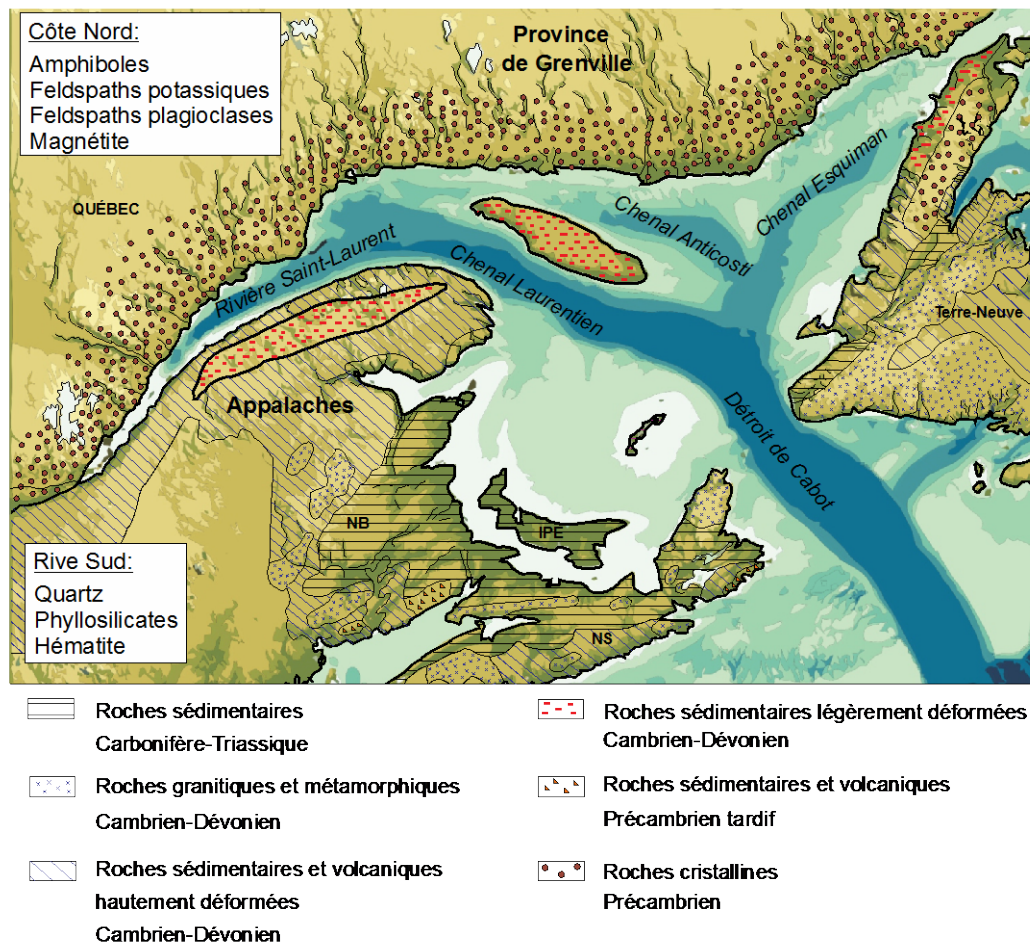


Figure 5. Carte géologique simplifiée illustrant les différentes provinces géologiques autour de l'EGSL (modifiée de Loring & Nota 1973). Les principales compositions minéralogiques et magnétiques des roches de la côte nord et de la rive sud sont spécifiées.

CIRCULATION ESTUARIEENNE

Les particules sédimentaires présentes dans l'EGSL sont essentiellement acheminées par les rivières qui transportent du matériel issu de l'érosion et de l'altération des différentes roches continentales avoisinantes. Cependant, le fleuve Saint-Laurent est parmi les environnements

qui transportent des quantités de sédiments très faibles par km² par rapport à sa superficie totale de drainage (Loring & Nota 1973). Ceci est dû en partie à la présence des Grands Lacs qui forment d'énormes bassins de décantation, ainsi qu'à la morphologie générale du bassin de drainage (Holeman 1968). L'EGSL est caractérisé par une circulation estuarienne avec des eaux douces provenant des rivières qui s'écoulent en surface en direction de l'océan Atlantique, et des eaux intermédiaires et profondes plus salées qui circulent vers l'estuaire (Koutitonsky & Bugden 1991) (Figure 6). Cet environnement représente un système estuarien unique, notamment en raison de sa position géographique comprise entre 47°N et 50°N lui valant des caractéristiques typiques d'un environnement subpolaire. Par exemple, la couche de surface enregistre de larges contrastes saisonniers en raison des variations de températures atmosphériques très importantes dans les masses d'air sus-jacentes. Ainsi, les eaux de surface gèlent en hiver puis atteignent jusqu'à 18°C au printemps, lorsque les conditions climatiques atmosphériques deviennent plus clémentes (De Vernal *et al.* 2011). Au cours de la majeure partie de l'année, la colonne d'eau de l'EGSL est fortement stratifiée et caractérisée par trois couches distinctes (Dickie & Trites 1983; El-Sabh & Silverberg 1990; Bugden 1991; Gilbert & Pettigrew 1997; Gilbert *et al.* 2005; Galbraith 2006; Thibodeau *et al.* 2010, 2013) (Figure 6):

- En surface (jusqu'à 50m de profondeur), les masses d'eau douce qui s'écoulent de l'estuaire en direction de l'embouchure ont une température comprise entre 2°C et 10°C et une salinité variant de 25 à 32 ‰. Elles sont le résultat du mélange des eaux salées originaires de l'océan Atlantique avec les eaux douces provenant des Grands Lacs, de la rivière Saint-Laurent ainsi que du drainage de l'ensemble du bassin versant de la Côte-Nord.
- La couche d'eau intermédiaire qui circule entre 50 et 150m de profondeur a une température qui varie entre -1°C et 2°C et une salinité comprise entre 31,5 et 33 ‰. Cette couche d'eau froide est représentative des conditions hivernales de l'année précédente. En effet, en hiver, les eaux de surface sont gelées et l'EGSL est constitué de seulement deux couches océaniques

: une couche de surface située autour du point de congélation de l'eau de mer et une couche profonde plus chaude. En été, à la suite de la débâcle du fleuve et des rivières, la couche de surface composée d'eau douce se forme à nouveau et l'ancienne couche froide se retrouve piégée à mi-hauteur entre les deux couches d'eau plus chaudes.

-La masse d'eau de fond qui s'écoule à plus de 150m de profondeur, est chaude (3-6°C) et salée (34-35 ‰). Elle prend ses origines au bord du plateau continental et provient du mélange des eaux froides, peu salées et riches en oxygène du courant du Labrador (Labrador current : LC) et des eaux chaudes, salées et pauvres en oxygène du courant nord Atlantique (North Atlantic Current Water : NACW).

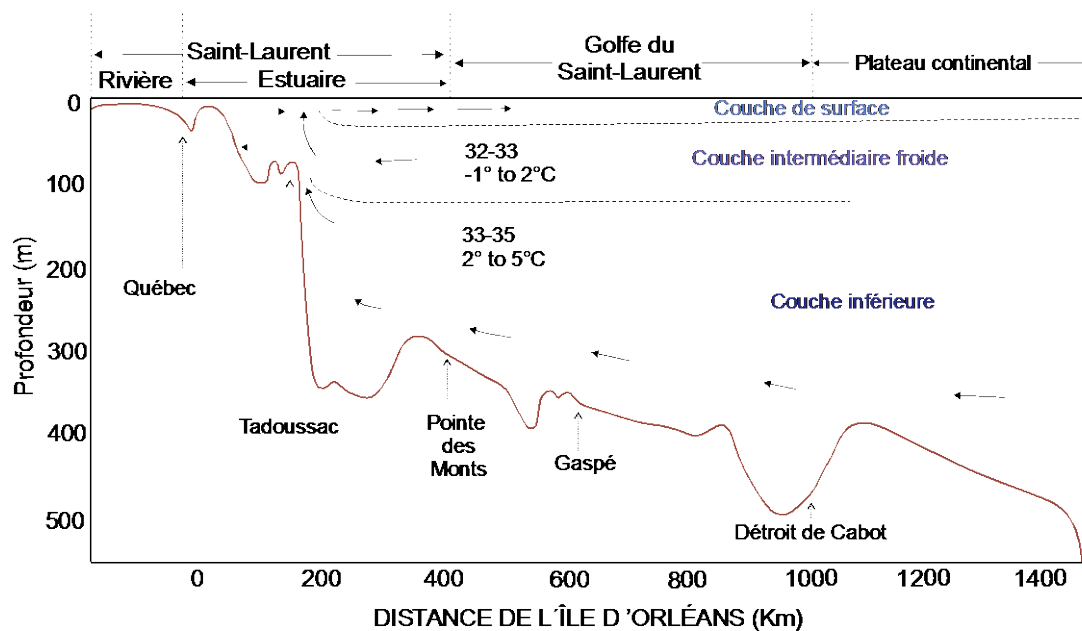


Figure 6. Illustration schématique des différentes masses d'eau qui circulent dans l'EGSL (modifié de Koutikonsky & Bugden, 1991).

La proportion relative entre LC et NACW dans la couche d'eau de fond varie sur des échelles de temps séculaires à décennales (Bugden 1991; Gilbert *et al.* 2005). Des variations dans la proportion de LC vs. NACW peuvent entraîner des changements au sein des propriétés physico-chimiques des masses d'eau du Saint-Laurent, comme une diminution de la quantité d'oxygène dissous (Gilbert *et al.* 2005; Bourgault *et al.* 2012) et une augmentation de la température des masses d'eau de fond (Gilbert *et al.* 2007). Gilbert *et al.* (2005) suggère un changement dans la proportion relative de LC et NACW au sein des masses d'eau entrant dans le chenal Laurentien entre 1930 et 1980. En s'appuyant sur des données instrumentales de températures et de salinités spécifiques des masses d'eau du LC et NACW, leurs travaux montrent que les masses d'eau de fond du chenal Laurentien étaient composées d'un mélange LC/NACW d'environ 72% et 28% en 1930 comparé à 53% et 47% en 1980, respectivement (Figure 7). D'autres outils, comme la composition isotopique en néodyme (ϵNd) pourraient permettre de retracer l'origine et le mélange des masses d'eau sur différentes échelles de temps (Lacan & Jeandel 2004, 2005; Gutjahr *et al.* 2008; Piotrowski *et al.* 2009).

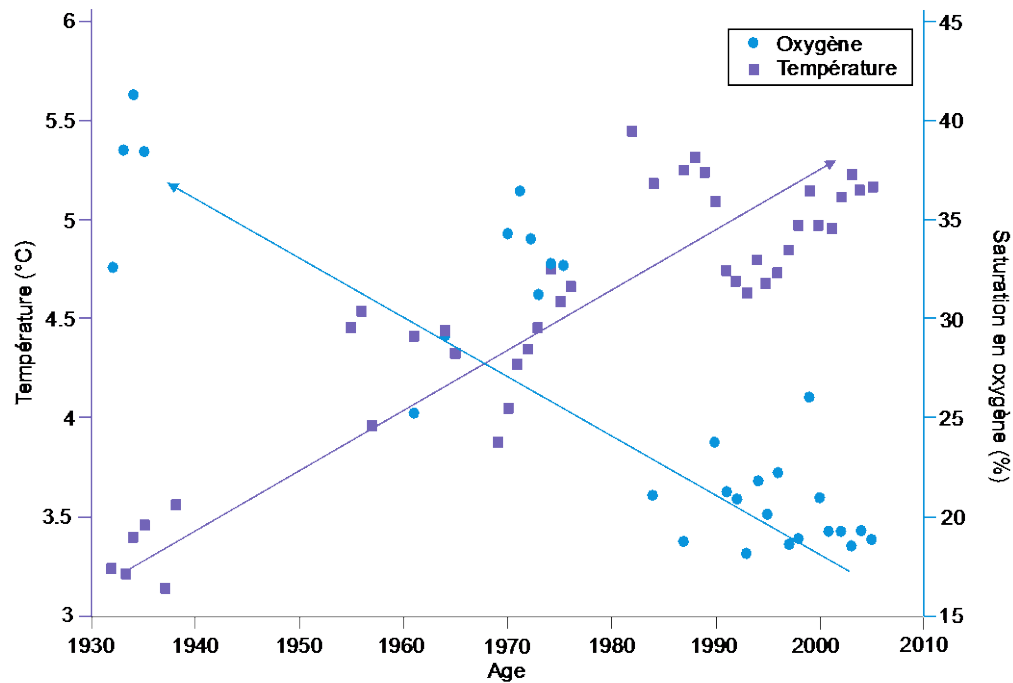


Figure 7. Evolution temporelle de la température de l'eau de mer et de la saturation en oxygène à 300m de profondeur au niveau des masses d'eau proches de Rimouski (modifié de Gilbert *et al.* 2007).

GÉNÉRALITÉ SUR LA COMPOSITION ISOTOPIQUE EN NÉODYME DES DIFFÉRENTES ROCHES À LA SURFACE DE LA TERRE

Le néodyme est un élément chimique (numéro atomique : 60; symbole : Nd) qui appartient au groupe des terres rares (Rare Earth Elements, REEs ou lanthanides). Le Nd existe sous la forme de sept isotopes différents : ^{142}Nd , ^{143}Nd , ^{144}Nd , ^{145}Nd , ^{146}Nd , ^{148}Nd , ^{150}Nd . Tous ces isotopes sont stables dans la nature et deux possèdent une demi-vie très longue : ^{144}Nd et ^{150}Nd . Les autres isotopes (^{142}Nd , ^{143}Nd , ^{145}Nd , ^{146}Nd , ^{148}Nd) ont une demi-vie très courte et ont donc des abondances dans la nature négligeables. L'isotope ^{143}Nd est dit radiogénique

(élément fil) car il provient de la désintégration de type alpha (α) du samarium (^{147}Sm) qui est radioactif (élément père). Ainsi, l'abondance relative du ^{143}Nd par rapport aux autres isotopes du Nd peut varier dans les différents réservoirs de la planète. L'équation de désintégration pour le couple ^{147}Sm et ^{143}Nd est la suivante (Équation 1) :

$$^{143}\text{Nd} = ^{143}\text{Nd}_0 + ^{147}\text{Sm}(e^{\lambda t} - 1)$$

Équation 1. L'équation de désintégration de l'élément chimique ^{147}Sm en ^{143}Nd , avec λ correspondant à la constante de désintégration ($\lambda = 6,54 \cdot 10^{-12} \text{ an}^{-1}$).

Dans un système fermé, l'évolution au cours du temps de l'abondance de l'isotope ^{143}Nd est normalisée par rapport à l'isotope ^{144}Nd (Équation 2).

$$\frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}} = \frac{^{143}\text{Nd}_0}{^{144}\text{Nd}_0} + \frac{^{147}\text{Sm}}{^{144}\text{Nd}}(e^{\lambda t} - 1)$$

Équation 2. Évolution des isotopes ^{143}Nd et ^{144}Nd au cours du temps, avec $(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})$ correspondant à la quantité de ^{143}Nd mesuré, $(^{143}\text{Nd}_0/^{144}\text{Nd}_0)$ équivalent à la quantité de ^{143}Nd initial, et $(^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd})$ à la quantité de ^{147}Sm mesurée.

Lors des processus de différenciation des enveloppes terrestres il y a 3,5 Ga, les discriminations chimiques entre la croûte continentale et le manteau ont induit des hétérogénéités importantes au sein des traceurs isotopiques. Le néodyme a un comportement incompatible par rapport au samarium, c'est-à-dire qu'il va migrer de façon préférentielle dans la phase liquide (le magma) lors des processus de fusion partielle. Ainsi, le rapport $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ de la croûte continentale est plus faible que celui du manteau. D'une manière générale, les roches granitiques sont enrichies en terres rares légères (LREEs) et présentent un rapport $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ faible alors que les roches mantelliques, mafiques et ultra-mafiques présentent un appauvrissement en LREEs avec un rapport $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ plus élevé. De plus, les

rapports $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ du réservoir mantellique et de la croûte continentale augmentent avec le temps par production de ^{143}Nd . De ce fait, les rapports isotopiques $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ enregistrés dans les différentes roches à la surface de la terre sont caractérisés par des valeurs très différentes en fonction de l'âge et de l'histoire géologique de la roche. Cependant, la période de désintégration du ^{147}Sm en ^{143}Nd est suffisamment longue ($\lambda = 6,54 \cdot 10^{-12} \text{ an}^{-1}$) pour que l'augmentation de l'isotope ^{143}Nd soit négligeable à l'échelle du fonctionnement actuel de l'océan. Compte tenu de la très faible différence entre les rapports $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ (variations de l'ordre de 10^{-4} à 10^{-5}), le ratio est communément exprimé sous la forme ϵNd qui correspond à une normalisation des rapports $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ obtenus sur des chondrites (CHUR : Chondritic Uniform Reservoir) qui sont des roches considérées comme des exemples du matériel primordial du système solaire (Équation 3). Ainsi, ce modèle CHUR symbolise l'évolution isotopique d'un système qui a préservé son caractère isolé depuis la formation du système solaire (Figure 8). De cette façon, il est plus facile de repérer les variations de la composition isotopique en Nd dans les différents compartiments terrestres.

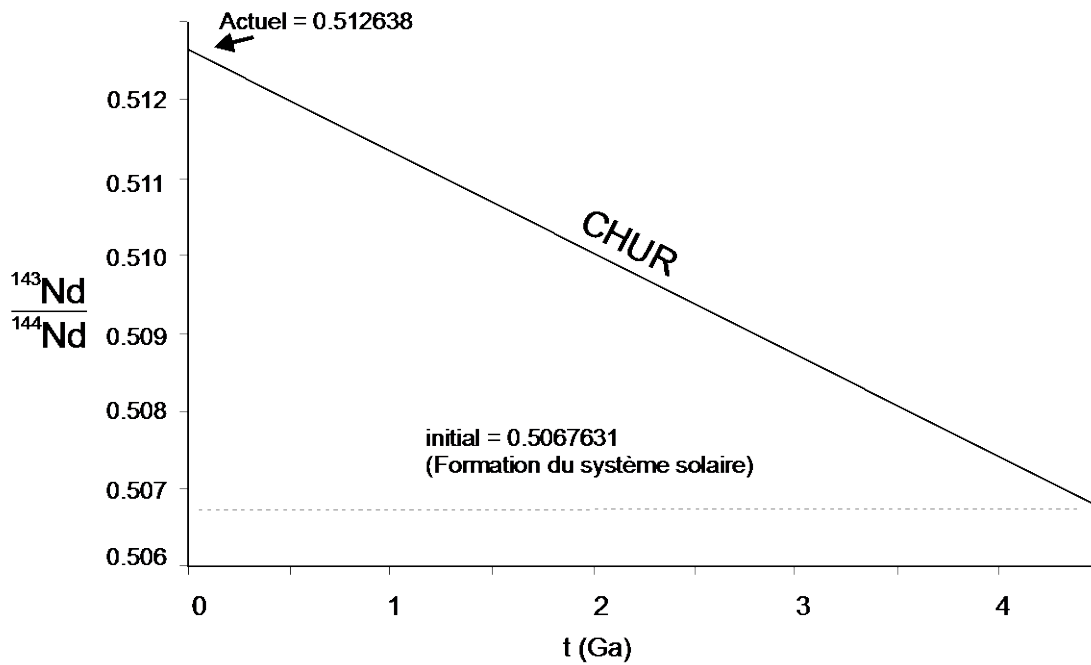


Figure 8. Diagramme $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ en fonction du temps (en milliards d'années) pour le modèle CHUR (modifié de DePaolo & Wasserburg 1976).

Le rapport ϵNd s'exprime selon l'équation (DePaolo & Wasserburg 1976):

$$\epsilon\text{Nd} = \left[\frac{(\frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}})_{\text{échantillon}}}{(\frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}})_{\text{CHUR}}} - 1 \right] \times 10000$$

Équation 3. Expression du ratio ϵNd .

Où $(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{échantillon}}$ représente le rapport isotopique mesuré dans l'échantillon et $(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{CHUR}}$ représente le rapport isotopique du CHUR à l'actuel = 0,512638 (Jacobsen & Wasserburg 1980). La composition isotopique ϵNd enregistre des valeurs hétérogènes à la surface de la planète, variant de $\epsilon\text{Nd} = -56$ dans les vieux cratons granitiques jusqu'à $\epsilon\text{Nd} = +12$ dans les basaltes récents d'origine mantellique (Goldstein & Hemming 2003). Jeandel *et*

al. (2007) ont établi une carte mondiale illustrant l'hétérogénéité de la composition isotopique en Nd (Figure 9). Les valeurs ϵNd les plus radiogéniques sont enregistrées autour de l'océan Pacifique (notamment sur les arcs volcaniques récents) tandis que les valeurs ϵNd les plus négatives sont enregistrées sur les marges continentales bordant l'Atlantique Nord. Ainsi, les valeurs ϵNd les moins radiogéniques (-25 à -47) sont présentes sur les formations géologiques situées au nord de l'Ecosse, sur les côtes groenlandaises et en Amérique du Nord au niveau des marges continentales proches de la Mer du Labrador (Mearns 1988; Winter *et al.* 1997). Plus au sud, en descendant le long des côtes américaines, la composition isotopique ϵNd augmente vers des valeurs comprises entre -13 et -3 en fonction de l'âge des différentes roches (Patchett *et al.* 1999).

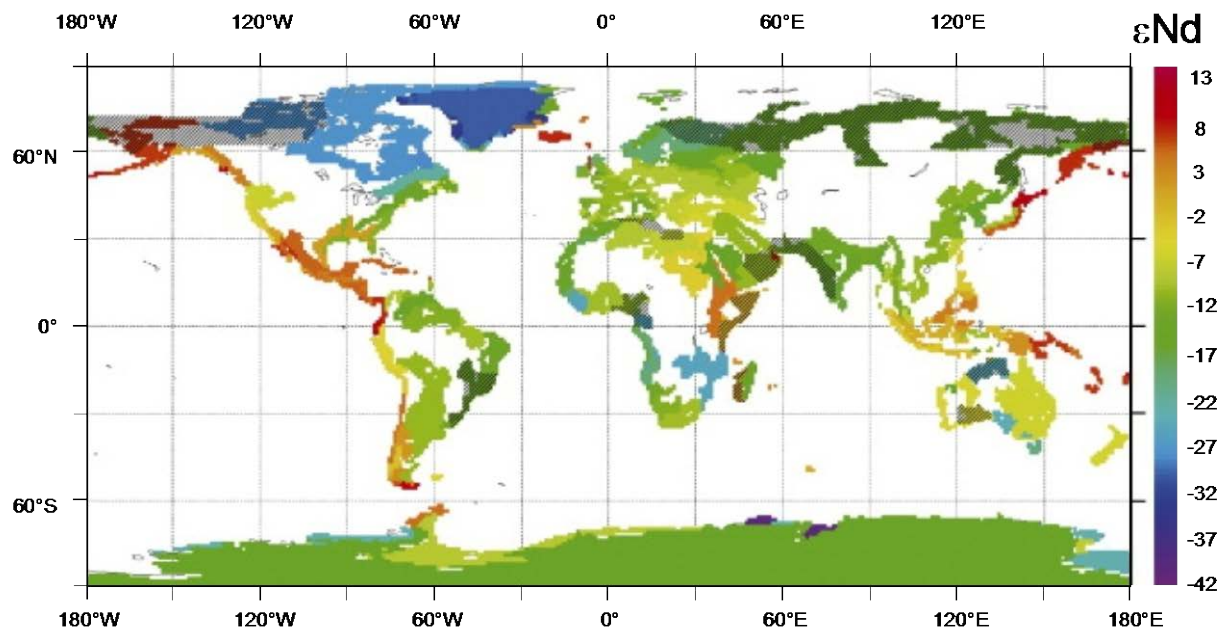


Figure 9. Carte mondiale représentant l'hétérogénéité de la composition isotopique en Nd sur les différents continents (Jeandel *et al.* 2007).

LE CYCLE DU NÉODYME DANS L'OcéAN

Le néodyme, comme tous les autres lanthanides, se trouve à l'état de trace dans l'océan (avec des concentrations de l'ordre de quelques ppb), majoritairement sous forme dissoute, la phase particulaire représentant seulement 5 à 10% de la quantité totale (Jeandel *et al.* 1995). Les apports de Nd à l'océan sont principalement d'origine lithogénique (O'Nions *et al.* 1978) (Figure 10), et le transport de Nd dissous et particulaire s'effectue en grande partie par l'intermédiaire des rivières et des fleuves (Frank 2002) et cela malgré une forte précipitation du Nd dissous dans les sédiments estuariens (environ 70% du néodyme dissous est précipité) (Sholkovitz 1993 ; Elderfield *et al.* 1990 ; Ingri *et al.* 2000). L'apport de Nd total par les systèmes fluviaux est évalué entre $2,6 \times 10^8$ et $3,4 \times 10^8$ g.an⁻¹ (Arsouze *et al.* 2009 ; Rempfer *et al.* 2011). De façon générale, les sources hydrothermales représentent une source majeure de métaux traces dans les océans. Cela dit, au niveau des fumeurs noirs, le Nd précipite immédiatement sous forme d'oxydes et d'hydroxides de fer et de manganèse (German *et al.* 1990) rendant la contribution du Nd provenant des sources hydrothermales négligeable (Goldstein & O'Nions 1981; Michard *et al.* 1983 ; Piepgras & Wasserburg 1985; German *et al.* 1990; Halliday *et al.* 1992). Les apports éoliens ainsi que l'érosion et la remobilisation des sédiments au niveau des marges et des plateformes continentales constituent également des sources lithogéniques importantes de Nd (Goldstein & Jacobsen 1988; Bertram & Elderfield 1992; Jeandel *et al.* 1995; Jeandel *et al.* 1998; Tachikawa *et al.* 2003; Lacan & Jeandel 2001, 2005a; Arsouze *et al.* 2007).

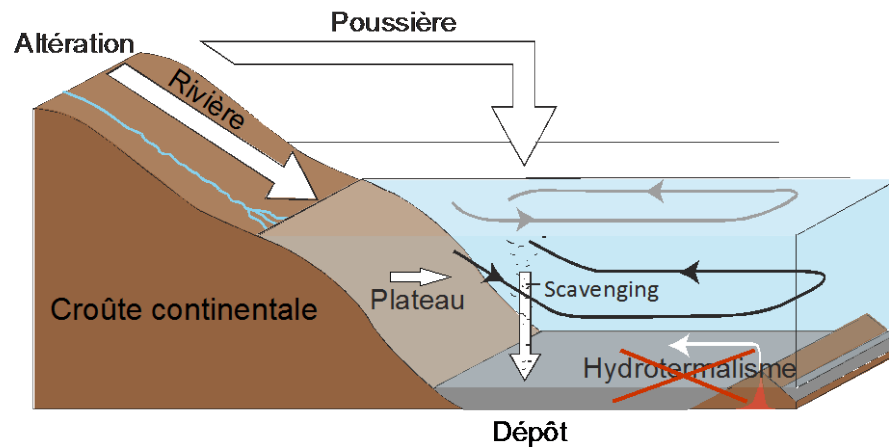


Figure 10. Schéma illustrant les principales sources de néodyme à l'océan (modifié de Frank 2002).

L'hétérogénéité de la composition isotopique en Nd enregistrée par les différentes roches continentales est redistribuée à travers les océans. De ce fait, les différents bassins océaniques ont des valeurs ϵ_{Nd} moyennes distinctes. L'océan Atlantique présente les valeurs ϵ_{Nd} les moins radiogéniques ($\epsilon_{Nd} = -10$ à -14) tandis que l'océan Pacifique affiche les valeurs ϵ_{Nd} les plus hautes ($\epsilon_{Nd} = 0$ à -5). L'océan Indien enregistre des valeurs ϵ_{Nd} intermédiaires comprises entre -7 et -10 . Les disparités observées entre les différents océans sont dues aux contributions relatives des marges continentales de nature géologique et d'âge différents qui bordent des différents bassins océaniques. De plus, le temps de résidence du néodyme dans l'eau de mer est estimé entre 500 et 1000 ans (Tachikawa *et al.* 2003), ce qui est inférieur au temps de mélange des eaux océaniques à l'échelle globale (environ 1500 ans; Broecker & Peng 1982), préservant ainsi les hétérogénéités entre les différents bassins. Ainsi, la diversité des sources permet d'identifier les différentes masses d'eau, et de ce fait, de comprendre leur origine et leur formation (Lacan & Jeandel 2005b).

Les compositions isotopiques ϵ_{Nd} des masses d'eau de l'Atlantique Nord ont fait l'objet de nombreuses études, notamment en raison de leur importance capitale dans la

circulation thermohaline et de la régulation du climat mondial (Piepgras & Wasserburg 1983; Piepgras & Wasserburg 1987; Spivack & Wasserburg 1988; Jeandel 1993; Tachikawa *et al.* 1999a, 1999b; Lacan & Jeandel 2004a, b; Lacan & Jeandel 2005b; Rickli *et al.* 2009, 2010; Copard *et al.* 2011; Huang *et al.* 2014; Osborne *et al.* 2014; Stichel *et al.* 2015; Lambelet *et al.* 2016). De façon générale, les valeurs sont comprises entre -16 et -7. Les eaux supérieures de la gyre subpolaire (<1000 m) ont des valeurs ϵNd assez basses ($\epsilon\text{Nd} = -13,5$ à -15) tandis que celles de la gyre subtropicale ont des valeurs ϵNd plus élevées ($\epsilon\text{Nd} = -10,2$ à $-11,7$) (Figure 11).

Les masses d'eau qui entrent dans le golfe du Saint-Laurent ont des compositions isotopiques en Nd distinctes : le courant du Labrador a des valeurs ϵNd comprises entre -15 et -14 (Lacan & Jeandel 2004; Lacan *et al.* 2012) tandis que le courant nord Atlantique (NACW) a des valeurs ϵNd comprises entre -10 et -11 (Spivack & Wasseburg 1988; Lacan *et al.* 2012). Ainsi, mesurer la composition isotopique en Nd des masses d'eau de l'EGSL permettrait de différencier la proportion relative entre LC et NACW. Cependant, plusieurs études ont montré que les compositions isotopiques en Nd mesurées dans les masses d'eau ou dans les sédiments marins proches des marges continentales reflètent un signal détritique et ne permettent pas de caractériser les différentes masses d'eau (Bayon *et al.* 2004; Meyer *et al.* 2011; Révillon *et al.* 2011; Fagel *et al.* 2014). En effet, l'influence des particules terrigènes amenées par les rivières ou provenant de l'érosion des plateaux continentaux masque le signal authigénique, et le ϵNd obtenu renseigne davantage sur les différentes sources sédimentaires détritiques ainsi que sur l'évolution des régimes d'altération continentaux. Ainsi l'utilisation du Nd comme traceur de provenance sédimentaire est également possible en raison du fait que la composition isotopique en Nd n'est pas fractionnée au cours des processus d'altération. Les provinces géologiques bordant les marges de l'EGSL ont des valeurs ϵNd distinctes. Au nord, le bouclier canadien constitué de roches métamorphiques datant du précambrien (4,5 Ga – 540 Ma) enregistre des valeurs ϵNd très peu radiogéniques ($\epsilon\text{Nd} = -32$; Stevenson *et al.* 2008;

Innocent *et al.* 1997). Plus au sud, les roches sédimentaires de la chaîne des Appalaches ont des valeurs ϵNd plus radiogéniques ($\epsilon\text{Nd} \approx -11$; Stevenson *et al.* 2008).

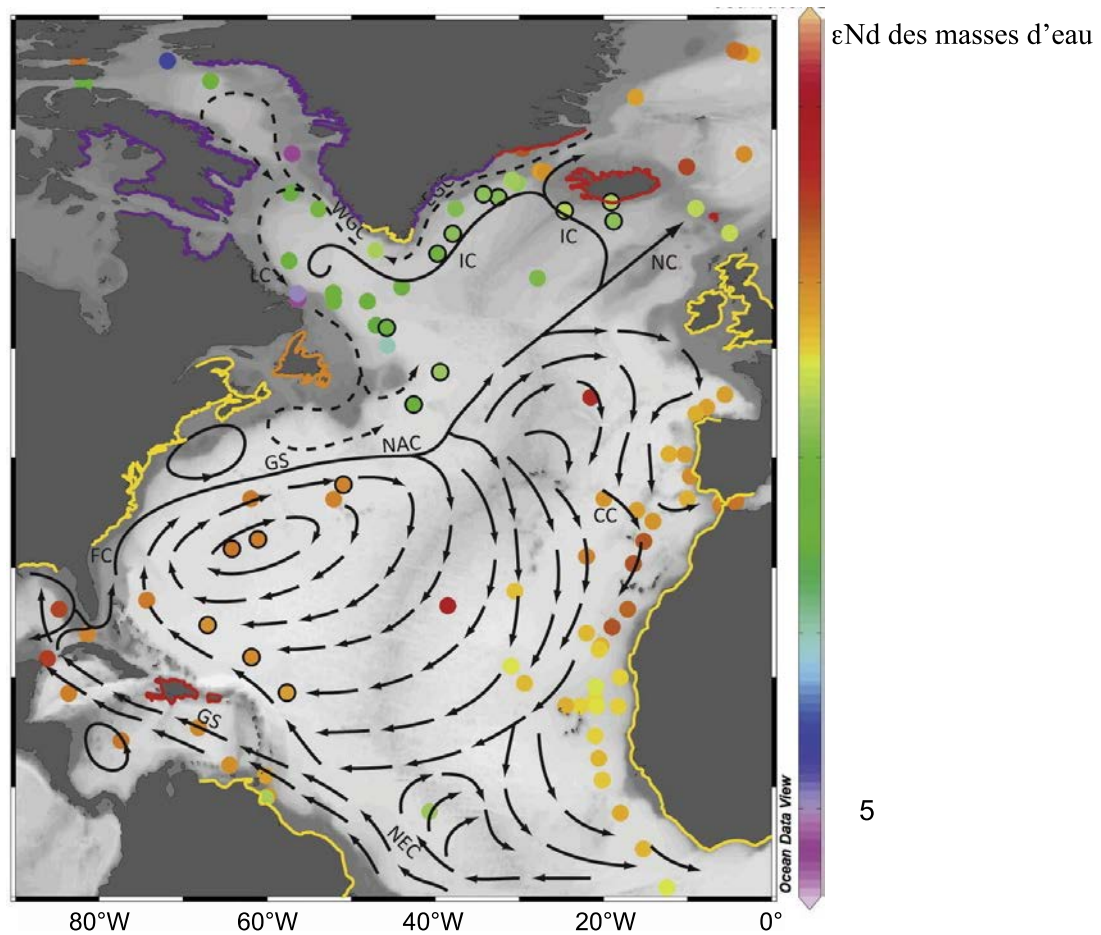


Figure 11. Composition isotopique en néodyme des masses d'eau de surface (<100 m). Les flèches représentent les courants de surface. La signature isotopique en Nd des continents est représentée par des contours colorés au niveau des marges. CC: Courant des Canaries; EGC: Courant Est Groenlandais; FC: Courant de Floride; GS: Gulf Stream; IC: Courant d'Irminger; LC: Courant du Labrador; NAC: Courant Nord-Atlantique; NC: Courant de Norvège; NEC: Courant nord équatorial; WGC: Courant Ouest Groenlandais (Lambelet *et al.* 2016).

DISTRIBUTION ET FRACTIONNEMENT DES TERRES RARES

Les lanthanides représentent une famille d'éléments chimiques du tableau périodique comprenant les 15 éléments allant du lanthane (n° 57) au lutécium (n° 71). L'ensemble des REEs est généralement divisé en trois groupes : les REE légères (LREE ; La – Nd), les REE moyens (MREE ; Sm –Dy) et les REEs lourds (HREE ; Ho-Lu). Ces éléments ont des propriétés physiques et chimiques similaires en raison du caractère très spécifique de la structure de leur couche électronique. En effet, les lanthanides sont parmi les seuls éléments du tableau périodique qui ont des électrons se déplaçant sur la couche f. Le remplissage de la couche électronique 4f engendre une diminution continue du rayon ionique du lanthane au lutétium. Ainsi, la contraction des lanthanides provoque une diminution du rayon ionique lorsque le numéro atomique augmente, conduisant à des variations systématiques du comportement chimique au sein même du groupe des REE. La configuration de leur structure électronique induit que les REE apparaissent principalement sous forme trivalente dans le milieu naturel, car l'état d'oxydation +3 est le plus stable. Cependant, deux exceptions existent pour l'euprium et le cérium. En effet, en conditions réductrices, Eu^{3+} peut acquérir un état d'oxydation +2 (forme bivalente). De même, en conditions oxydantes, le Ce^{3+} peut acquérir l'état d'oxydation +4 (forme tétravalente). Ce comportement particulier propre à ces deux éléments provoque des anomalies au sein de leur distribution dans les différents milieux naturels. Á ce jour, les REE constituent un outil très polyvalent dans le traçage et l'identification des processus chimiques et minéralogiques des réservoirs internes et externes de la Terre. En effet, un des intérêts des REEs par rapport à d'autres traceurs non isotopiques, est que leur distribution dans les différentes enveloppes terrestres montre très peu de variations. Ainsi, des processus chimiques induisent des changements partiels au sein de la distribution des REEs, et non pas à un remaniement intégral. Cette caractéristique permet d'identifier de façon spécifique les différents processus chimiques ou encore la nature des différents réservoirs terrestres.

Dans l'eau de mer, les profils de distribution des REEs permettent de mettre en évidence les différents processus océanographiques et sédimentaires enregistrant les perturbations qui interviennent tout au long de la colonne d'eau d'une masse d'eau spécifique (Elderfield 1982). Les spectres caractéristiques des REEs dans l'eau de mer présentent généralement un enrichissement en HREE en raison de la plus grande stabilité des complexes qui sont formés avec les ligands tels que les carbonates, les sulfates, entre autres (Turner *et al.* 1981 ; Wood 1990) (Figure 12). De plus, l'anomalie négative en cérium due à l'oxydation de Ce^{3+} (insoluble) en Ce^{4+} (soluble) est un signe caractéristique des profils de distribution de REEs dans l'eau de mer. Dans le cadre d'études paléocéanographiques, l'obtention du signal d'eau de mer par l'intermédiaire d'archives sédimentaires est essentielle. Ainsi, l'acquisition du signal de l'eau de mer peut être obtenue grâce à différentes phases authigéniques issues des sédiments marins, telles que les foraminifères benthiques (Klevenz *et al.* 2008) ou les encroûtements d'oxy-hydroxydes de fer et de manganèse (Gutjahr *et al.* 2007). L'étude du signal authigénique dans les encroûtements de fer et de manganèse est avantageuse car ce type de sédiments est largement répandu dans les différents bassins océaniques, offrant ainsi une large couverture spatiale et temporelle. Cependant, il est nécessaire de s'assurer de séparer convenablement le signal authigénique de la phase détritique contaminante. Le spectre de distribution des REE obtenu sur la phase authigénique des sédiments marins révèle un enrichissement significatif en MREE, ce qui n'est pas le cas pour le signal de l'eau de mer et de la phase détritique des sédiments marins (Figure 12). Cet enrichissement en MREE est généralement attribué à la réduction des oxydes de Fe^{3+} qui relarguent préférentiellement les MREE incorporés dans des conditions réductrices (Haley *et al.* 2004; Martin *et al.* 2010; Molina-Kescher *et al.* 2014). Les sédiments détritiques présentent un spectre de distribution des REE sans variations significatives, souvent associé au profil caractéristique de la croûte continentale (Bayon *et al.* 2002) (Figure 12). Les spectres de distribution des REE dans les sols, les sédiments marins, les particules terrigènes des rivières sont fréquemment étudiés dans le but d'identifier les transferts chimiques et particuliers provenant de l'érosion des

continents vers les océans (Goldstein & Jacobsen 1988; Allègre *et al.* 1996; Dupré *et al.* 1996; Gaillardet *et al.* 1997; Sholkovitz *et al.* 1999; Pokrovsky *et al.* 2006). Ils fournissent également de précieuses informations concernant les processus d'altération et d'interaction eau-sédiment (Braun *et al.* 1998; Land *et al.* 1999; Viers *et al.* 2000). Notons que l'ensemble des spectres de distribution sont normalisés par rapport aux schistes australiens post-archéen « PAAS » dont les valeurs sont les suivantes (en $\mu\text{g.g}^{-1}$) (Pourmand *et al.* 2012) : Sc=15,89, Y=27,31, La=44,56, Ce=88,25, Pr=10,15, Nd=37,32, Sm=6,884, Eu=1,215, Gd=6,043, Tb=0,8914, Dy=5,325, Ho=1,052, Er=3,075, Tm=0,4510, Yb=3,012 et Lu=0,4386.

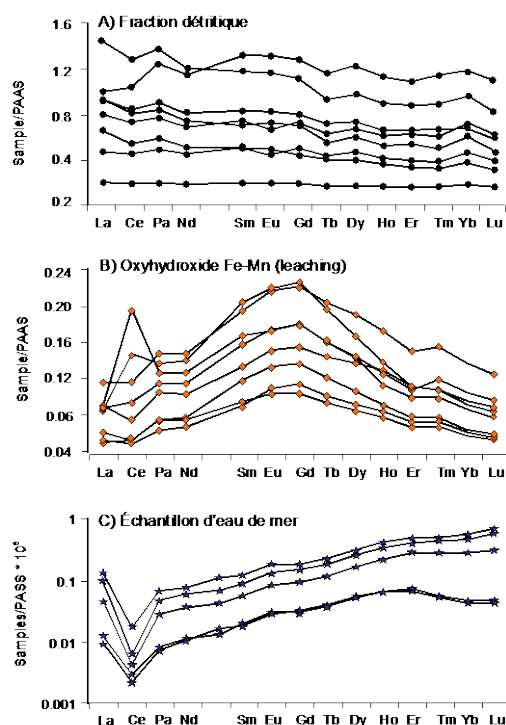


Figure 12. Spectre schématique de distribution des REEs dans A) la fraction détritique de sédiments marins (modifié de Gutjahr *et al.* 2007) B) la fraction authigénique de sédiments marins (modifié de Gutjahr *et al.* 2007), et C) des échantillons d'eau de mer (modifié de Jeandel *et al.* 2013).

OBJECTIFS DE RECHERCHE

Les aspects hydrologiques, sédimentaires et climatiques énoncés ci-dessus mettent l'emphasis sur la nécessité de mieux comprendre et documenter les relations possibles entre la dynamique océanographique, les changements de provenance du matériel terrigène, les mécanismes du transport sédimentaire, la dynamique sédimentaire ainsi que leurs liens avec la variabilité climatique holocène. L'EGSL représente un environnement essentiel avec des enjeux économiques importants s'exprimant par exemple au travers du transport maritime et des échanges commerciaux, mais également des enjeux d'ordre sociétaux avec une grande partie des infrastructures urbaines développées proche du littoral. Les problématiques environnementales sont continuellement soulevées, notamment lorsque les activités humaines sont susceptibles, directement ou indirectement, de porter préjudices au milieu marin et côtier. Avec une superficie de plus de 1,6 million de km², le Saint-Laurent a un système hydrographique parmi les plus importants au monde, le plaçant au troisième rang d'importance en Amérique du Nord. Ce système qui draine plus de 25 % des réserves mondiales d'eau douce est extrêmement dynamique d'un point de vue sédimentaire. En effet, les matières en suspension peuvent être transportées par les rivières (Pocklington *et al.* 1979 ; Rondeau *et al.* 2000), les courants côtiers (Cloutier *et al.* 2008) ou encore par la glace (Drapeau 1990; D'Anglejan 1990; Dionne 2002). Or ce système est soumis à d'importantes variations climatiques en lien avec le réchauffement climatique global. En effet, d'après le 4^{ème} rapport du GIEC, le réchauffement du climat ne fait aucun doute et est désormais attesté par l'augmentation observée des températures moyennes de l'air et de l'océan, la fonte généralisée de la neige et de la glace et l'augmentation du niveau moyen de la mer. Au niveau de l'EGSL, on note depuis plusieurs années une augmentation des températures de plusieurs degrés celsius (~ 3-4 °C) des masses d'eau de surface et de fond (Gilbert *et al.* 2007). Il a également été montré que la masse d'eau de fond est de plus en plus pauvre en oxygène, probablement dû à un apport du Gulf Stream plus important (Gilbert *et al.* 2007). D'autre part, la hausse des températures atmosphériques et océaniques dans la région du Saint-Laurent

entraîne une nette diminution de la superficie du couvert de glace hivernal depuis les années 1970 (Canadian Ice Service, 2012). L'augmentation du niveau marin mondial compte parmi les conséquences les plus dommageables du réchauffement climatique (GIEC, 2014). La hausse du niveau marin mondial présente des fluctuations spatio-temporelles très complexes illustrant le large éventail des forçages géophysiques qui s'expriment à la surface de la Terre. Cependant, les variations du niveau marin régional sont celles qui sont susceptibles d'avoir le plus d'impact sur les communautés côtières (Woodworth *et al.* 2011). En raison de l'enfoncement de la croûte terrestre qui perdure depuis la dernière déglaciation, les effets de la hausse du niveau marin relatif sont augmentés dans les provinces maritimes à l'Est du Canada. Par exemple, les Îles-de-la-Madeleine (IDLM), situées au coeur du golfe du Saint-Laurent, sont particulièrement sujettes à la hausse du niveau marin (Rémillard *et al.* 2016). Ainsi, on note depuis plusieurs années une augmentation des processus d'érosion au niveau des marges du Saint-Laurent, en lien avec les changements climatiques locaux et/ou globaux, engendrant des perturbations au sein du bilan sédimentaire dans l'EGSL.

À ce jour, beaucoup d'études se sont penchées sur le bilan récent (<150 ans) de l'état de l'EGSL, mais très peu ont étudié les périodes plus anciennes (Rémillard *et al.* 2016). En effet, la majorité de des données recueillies ne permettent pas de reconstituer les conditions paléoenvironnementales passées. Pourtant, dans le contexte du réchauffement climatique actuel, la reconstruction de l'histoire du climat passé à partir des archives sédimentaires est d'un intérêt majeur, car elle permet la comparaison avec les changements climatiques actuels en termes de rapidité, d'amplitude, d'origine et de conséquences potentielles. Ainsi, le principal objectif de cette recherche est de reconstituer l'influence des changements climatiques et océanographiques sur la dynamique sédimentaire dans l'EGSL au cours de l'Holocène. Pour ce faire, la thèse s'appuie sur trois objectifs spécifiques organisés de manière à produire trois articles scientifiques qui constituent les trois chapitres suivants de la thèse.

OBJECTIF 1

La bathymétrie de l'EGSL est marquée par la présence de chenaux sous-marins qui enregistrent de fortes vitesses de sédimentation dans les dépôts postglaciaires du début de l'Holocène (~100 cm/ka à 30m/ka; Barletta *et al.* 2010; St-Onge *et al.* 2011) qui sont attribués au retrait rapide de la calotte de glace laurentidienne. Les épaisses séquences sédimentaires déposées le long du chenal Laurentien ont ainsi fait l'objet de nombreuses études sédimentologiques et paléoenvironnementales. (Duchesne *et al.* 2010; St-Onge *et al.* 2008, 2011; Syvitski & Praeg 1989). Plusieurs auteurs (Gagné *et al.* 2009; Pinet *et al.* 2011; Jaegle 2015) ont également étudiés l'EGSL pour comprendre la dynamique sédimentaire récente, mettant ainsi en évidence l'évolution sédimentaire moderne du fond marin et les transferts de sédiments entre le milieu continental et océanique. L'EGSL est une zone très dynamique d'un point de vue sédimentaire et est caractérisé par des vitesses de sédimentation très élevées par endroit (St-Onge *et al.* 2011), une érosion côtière importante, de grands systèmes de dérive littorale (Bernatchez *et al.* 2008), et une prédisposition aux risques naturels (Cauchon-Voyer *et al.* 2011). De plus, les nombreux canyons et chenaux bordant la côte nord exacerbent cette dynamique en favorisant le transfert de sédiments du domaine côtier au milieu marin profond (Normandeau *et al.* 2014, 2015). Le transfert des sédiments est principalement contrôlé par l'érosion des roches ignées et métamorphiques du bouclier canadien sur la Côte-Nord ainsi que par l'érosion des roches sédimentaires paléozoïques le long de la chaîne des Appalaches sur la Côte-Sud (Jaegle 2015). La minéralogie, la géochimie et la signature magnétique des sédiments déposés au fond du chenal Laurentien sont étroitement liées à la composition de la roche mère présente sur le continent adjacent. Ainsi, des analyses géochimiques, minéralogiques, et magnétiques menées sur trois carottes sédimentaires prélevées au fond du chenal Laurentien pourront permettre de reconstituer à haute résolution temporelle (échelles

séculaires à millénaires) la variabilité des apports détritiques liée à l'évolution des transferts sédimentaires dans l'EGSL au cours de l'Holocène. C'est pourquoi, grâce à une étude multi-proxie, l'objectif 1 de cette thèse vise à **reconstituer la variabilité à long terme de la dynamique sédimentaire dans l'EGSL au cours des derniers 10000 ans**. À travers cet objectif, plusieurs questions d'ordre sédimentaires et paleoclimatiques pourront être soulevées. Est-ce que les dépôts sédimentaires de l'EGSL enregistrent des changements au sein des sources terrigènes au cours de l'Holocène? Quels sont les principaux facteurs climatiques et océanographiques à l'origine de la variabilité de la dynamique sédimentaire? Les réponses à ces questions fourniront d'importants indices pour améliorer nos connaissances sur l'évolution de l'érosion côtière en relation avec les variations du niveau marin dans l'EGSL.

OBJECTIF 2

Les masses d'eau profondes qui caractérisent l'EGSL sont le résultat d'un mélange en proportions variées des eaux provenant du courant du Labrador et de celles de l'Atlantique Nord (Gulf Stream). Des mesures instrumentales directes et indirectes, basées sur des registres micropaléontologiques et géochimiques de carottes sédimentaires marines (Gilbert *et al.* 2005; Thibodeau *et al.* 2013) ont démontré que la concentration d'oxygène dissous dans l'eau de fond de l'EGSL a progressivement diminué au cours du siècle dernier, entraînant de graves et persistantes conditions d'hypoxie dans l'estuaire maritime du Saint-Laurent (Gilbert *et al.* 2005; Bourgault *et al.* 2012). Cette hypoxie a été attribuée principalement à plusieurs facteurs océanographiques (Gulf Stream versus courant du Labrador; Gilbert *et al.* 2005) et anthropiques (eutrophisation; Thibodeau *et al.* 2013). Toutefois, d'autres investigations seront nécessaires pour tester et améliorer ces hypothèses sur des échelles de temps plus longues (>1000 ans). Ainsi, les isotopes du Nd (ϵ Nd) peuvent fournir des informations précieuses sur les changements à long terme de la proportion de ces deux masses d'eau. Cependant, parce

que la composition isotopique en Nd de l'eau de mer est particulièrement sensible aux variations de l'érosion continentale, l'utilisation de ce traceur paléocéanographique en milieux estuarien et marins côtiers reste à tester. Dans ce contexte, l'objectif 2 vise à étudier les signatures isotopiques en Nd extraites de la fraction détritique et d'oxyhydroxides de fer et de manganèse des sédiments (lixiviat de sédiment) du chenal Laurentien ainsi que des masses d'eau environnantes, afin d'évaluer **le potentiel qu'ont les isotopes du Nd comme traceurs isotopiques des masses d'eau profondes et/ou d'altération continentale dans l'EGSL**. À travers ce deuxième objectif, plusieurs questions seront abordées : est-ce que la composition isotopique en Nd obtenue à partir de lixiviats de sédiments de surface de l'EGSL correspond-elle à la signature en ϵNd des masses d'eau sus-jacentes? Sinon, est-ce que cette composition permet-elle de différencier les sources continentales? Quels sont les processus majeurs qui contrôlent la distribution de la composition isotopique du Nd dans l'EGSL? Les réponses à ces questions vont permettre pour la première fois de mettre en évidence si la signature en ϵNd obtenue dans les masses d'eau et dans les lixiviats de sédiments est principalement contrôlée par les conditions d'altération et d'érosion présentes sur le continent dans l'EGSL.

OBJECTIF 3

L'EGSL est bordé de part et d'autre par des provinces géologiques de compositions pétrologiques et d'âges différents (Piper *et al.* 1990). De ce fait, le fractionnement isotopique des roches métamorphiques précambriennes de la Côte-Nord et des roches sédimentaires paléozoïques de la Côte-Sud n'est pas le même. La Côte-Nord a une composition isotopique en Nd très peu radiogénique ($\epsilon\text{Nd} = -32$; Stevenson *et al.* 2008; Innocent *et al.* 1997) tandis que les roches à l'origine de la chaîne des Appalaches ont une composition isotopique en Nd plus forte ($\epsilon\text{Nd} = -11$; Stevenson *et al.* 2008). En raison du fait que la composition isotopique en Nd enregistrée dans les sédiments ne dépend pas de la taille des grains et n'est pas fractionnée au cours des différents processus d'altération chimique (Jung *et al.* 2004; Meyer

et al. 2011), la signature en ϵNd enregistrée dans les sédiments est caractéristique de la roche mère. De plus, la distribution des REEs dans les sédiments dépend principalement de l'intensité des conditions d'altérations continentales, de l'origine des sources sédimentaires ainsi que de la minéralogie de la roche mère (McLennan 1989). Les différents types de fractionnement observés au sein des REEs permettent de fournir des renseignements essentiels sur les processus chimiques ou encore sur la nature des différents réservoirs terrestres. Ainsi, nous soumettons l'hypothèse que l'analyse de la distribution en REEs et de la composition isotopique en Nd dans des carottes sédimentaires prélevées au fond du chenal Laurentien permettrait d'évaluer l'évolution des différentes sources sédimentaires dans l'EGSL au cours du temps. En effet, les taux de sédimentation importants des sédiments marins au fond du chenal Laurentien constituent un archivage naturel des conditions océaniques, climatiques et sédimentaires au cours du temps (Barletta *et al.* 2010; St-Onge *et al.* 2011). Ainsi, l'objectif 3 de cette thèse vise **à reconstituer les conditions d'altération continentale dans l'EGSL au cours des derniers 10000 ans à partir des compositions isotopiques en Nd et des distributions en REEs obtenues dans la fraction authigénique de deux carottes sédimentaires** recueillies au fond du chenal Laurentien (estuaire et golfe). Ces résultats vont permettre d'évaluer la capacité des signatures isotopiques en Nd extraites de lixiviats de sédiments à fournir des informations sur l'origine des sources sédimentaires en bordure de marges continentales. De plus, nous pourrons essayer de comprendre quels sont les facteurs climatiques et océanographiques influençant la distribution des REEs et des isotopes radiogéniques dans l'EGSL.

MÉTHODOLOGIE

MISSIONS OCÉANOGRAPHIQUES

Dans cette section, les différentes approches menées pour répondre aux objectifs de recherche sont présentées. Les trois carottes sédimentaires étudiées au cours de cette thèse ont été prélevées dans l'estuaire (COR0602-36PC) et dans le golfe du Saint-Laurent (COR0503-CL04-36PC et COR0503-CL05-37PC) au cours des missions océanographiques qui se sont déroulées à bord du N/R Coriolis II en juin 2005 (COR0503) et 2006 (COR0602). Ces carottes sédimentaires ont été prélevées le long du chenal Laurentien à l'aide d'un carottier à piston, permettant l'échantillonnage de carottes sédimentaires atteignant jusqu'à 9 m de longueur. Des profils sismiques de haute résolution obtenus sur chacun des sites ont permis d'indiquer la location exacte du carottage, s'assurant ainsi que les dépôts sédimentaires ne sont pas perturbés par des écoulements de masse (Barletta *et al.* 2010). D'autre part, douze échantillons de sédiments de surface ont été prélevés à différentes profondeurs dans l'EGSL et au niveau du plateau continental adjacent (Figure 13). Ces échantillons ont été prélevés au cours de plusieurs missions océanographiques à bord du N/R Coriolis II (COR-05, -06, -09 et -10), à bord du N/R Marion Dufresne (MD99) ainsi qu'à bord du navire appartenant à la garde côtière canadienne, le NGCC Hudson (HU2003). L'échantillonnage des sédiments de surface a été réalisé à l'aide d'un carottier à boîte de dimension 0,5 m x 0,5 m x 0,5 m, ainsi que d'un carottier à piston et à gravité qui ont permis de prélever des carottes sédimentaires parmi lesquelles le premier centimètre de sédiments a été récolté de façon à obtenir seulement les sédiments à l'interface avec l'eau de mer. Ces sédiments de surface ont été analysés pour étudier la dynamique sédimentaire moderne dans l'EGSL. De plus, 15 échantillons d'eau de mer ont été prélevés à différentes profondeurs le long du chenal Laurentien, de l'embouchure jusque dans l'estuaire, pendant les missions océanographiques COR1206, COR1207 et

COR1503 à bord du N/R Coriolis II à l'automne 2012 et à l'été 2015 (Figure 13). Les échantillons d'eau de mer ont été prélevés avec une rosette équipée de 12 bouteilles Niskin et de plusieurs capteurs Seabird (conductivité, température, pression, oxygène). Les échantillons d'eau de mer ont ensuite été transférés dans des réservoirs d'une capacité de 20 L préalablement lavés à l'acide et stockés dans une chambre froide en attendant d'être analysés.

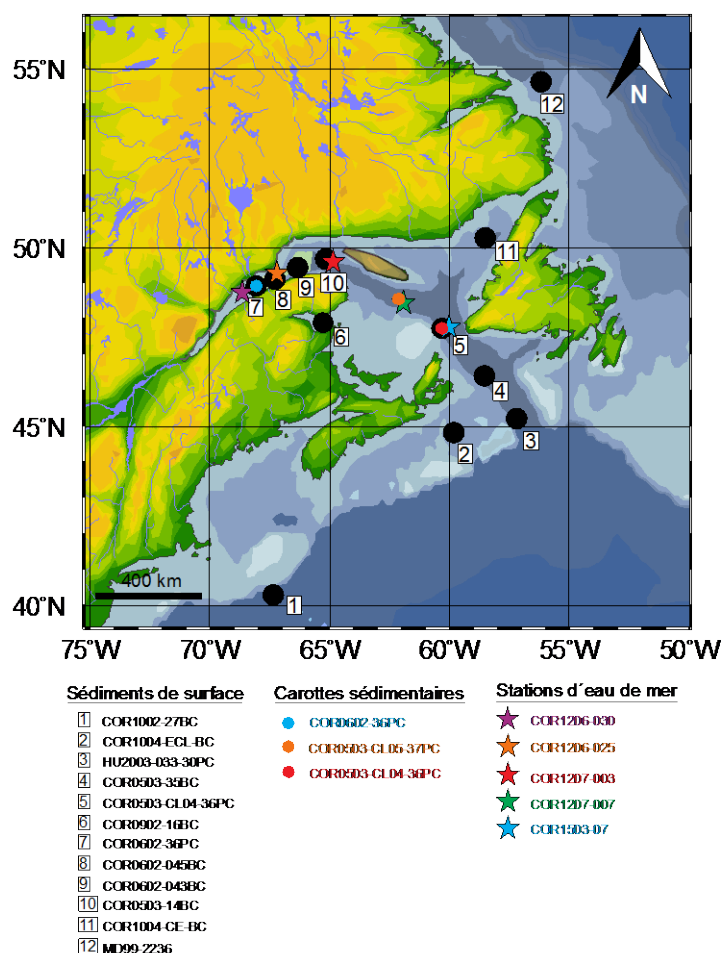


Figure 13. Localisation des échantillons sédimentaires de surface, des carottes sédimentaires et des différentes stations d'eau de mer analysés au cours de ce projet de recherche.

Par la suite, les échantillons ont été analysés en grande partie à l'ISMER, notamment pour l'étude de la minéralogie, de la géochimie, de la granulométrie et pour l'analyse des propriétés physiques. Pour répondre aux objectifs 2 et 3 de ce projet de recherche, il a fallu extraire la composition isotopique en Nd et Sr des masses d'eau et des sédiments, ainsi que les concentrations en REEs, nécessitant des conditions de laboratoire où les concentrations de particules dans l'air sont contrôlées et maîtrisées. Pour cela, nous avons utilisé la salle blanche de l'Institut Maurice Lamontagne à Mont-Joli (Québec). Ensuite, les analyses des isotopes du Sr et du Nd ont été réalisées au GEOTOP (Montréal) sur un spectromètre de masse à ionisation thermique Thermo Scientific Triton Plus TM (TIMS) et sur un spectromètre de masse avec plasma à couplage inductif à multi-collecteur (MC-ICP-MS), respectivement, sous la direction d'André Poirier. Les analyses des concentrations en éléments traces ont été faites sur un spectromètre de masse quadripolaire à couplage inductif (ICP-QMS Agilent 7500c) à l'ISMER, sous la supervision de Mathieu Babin. La méthodologie employée pour répondre aux différents objectifs est détaillée ci-dessous. Les chapitres 1 et 3 de cette thèse sont essentiellement basés sur l'étude de carottes sédimentaires, alors que le chapitre 2 consiste plutôt à calibrer les sédiments de surface avec les masses d'eau sus-jacentes. D'autre part, l'objectif 1 est basé sur l'étude de la minéralogie, de la géochimie, de la granulométrie, et des propriétés physiques des sédiments provenant des carottes sédimentaires, alors que les objectifs 2 et 3 sont axés autour de l'étude des isotopes du Sr et du Nd et des concentrations en REEs. En se basant sur ces différentes analyses, la méthodologie sera détaillée en fonction des analyses menées dans chacun des chapitres de la thèse.

MODÈLE D'ÂGE DES CAROTTES SÉDIMENTAIRES

L'analyse des carottes sédimentaires est au cœur de ce projet de recherche car elles constituent l'outil principal pour mener des reconstitutions paléoclimatiques. Le premier travail est d'obtenir un modèle d'âge sur l'ensemble des carottes sédimentaires. Barletta *et al.* (2010) a réalisé une thèse sur les mêmes carottes sédimentaires que celles analysées au cours de cette étude. Un de ses objectifs était d'établir un modèle d'âge pour chacune des carottes sédimentaires. Ainsi, les modèles d'âge de toutes les carottes sédimentaires ont été obtenus à partir de 17 points de datation AMS- ^{14}C (ce qui représente des datations absolues par spectrométrie de masse par accélérateur) réalisés sur des fragments de coquilles de mollusques marins (Barletta *et al.* 2010). Tous les âges radiocarbone ont été calculés à partir de la demi-vie de Libby et corrigés du fractionnement naturel selon la convention de Stuiver & Polach (1977). Les âges ^{14}C ont ensuite été calibrés en utilisant le logiciel CALIB 5.0.2 (Stuiver *et al.* 2005) et en utilisant les données marines de Hughen *et al.* (2004). Une correction de l'effet réservoir marin de -400 ans a été appliquée pour tenir compte de l'âge apparent du carbone inorganique dissous dans les eaux des hautes latitudes de l'Atlantique Nord (Bard 1998). Un appui supplémentaire au modèle d'âge de la carotte sédimentaire COR0602-36PC est apporté par comparaison avec les profils de susceptibilité magnétique obtenus sur de la carotte MD99-2221 (St-Onge *et al.* 2003), prélevée dans l'estuaire à proximité de la carotte COR0602-36PC (annexe 1). Des pics caractéristiques dans les deux courbes de susceptibilité magnétique ont été identifiés afin de transférer le modèle d'âge de la carotte MD99-2221 à la carotte COR0602-36PC au-dessous de 562 cm, où aucun âge de radiocarbone n'est disponible (annexe 1). Nous avons utilisé le logiciel BACON disponible sous R (Blaauw & Christen 2011) pour produire les modèles d'âge linéairement interpolés. BACON utilise une approche bayésienne pour estimer l'âge moyen pondéré ou pour pondérer chaque profondeur avec un intervalle de confiance de 95%. Dans l'ensemble, les modèles d'âge de toutes les carottes sédimentaires suggèrent des taux de sédimentation élevés au cours des 10 000 dernières années (300 à 40 cm ka⁻¹).

ÉCHANTILLONNAGE ET TRAITEMENT CHIMIQUE DES SÉDIMENTS

La minéralogie des sédiments a été analysée dans les trois carottes sédimentaires à des intervalles de 5 cm, formant un total de 456 échantillons. D'autre part, les concentrations en éléments majeurs et mineurs ont été déterminées à des intervalles de 15 cm, alors que les analyses granulométriques des sédiments ont été effectuées à des intervalles de 10 cm. Sur chacun des échantillons, la matière organique et les carbonates biogéniques ont été éliminés à l'aide de 10 ml de peroxyde d'hydrogène (30%) et de 10 ml d'acide chlorhydrique (0,5M) avant d'analyser leur minéralogie et leur composition géochimique. La silice biogénique n'a pas été éliminée car elle semblait négligeable, probablement <1%, car elle n'a pas été détectée dans les diffractogrammes des rayons X (XRD; Figure 14). Ensuite, les échantillons de sédiments ont été rincés cinq fois avec de l'eau distillée et broyés avec 5 ml d'éthanol à l'aide d'un broyeur à micronisation McCrone pendant 5 à 10 min pour obtenir une poudre homogène composée d'une granulométrie uniforme <10 µm. Les sédiments broyés ont été ensuite séchés à 60°C à l'étuve pendant toute une nuit, et homogénéisés avec un mortier d'agate pour empêcher l'agglomération de particules plus fines pendant le séchage. Des aliquotes de ces échantillons ont été utilisés pour les analyses minéralogiques et géochimiques.

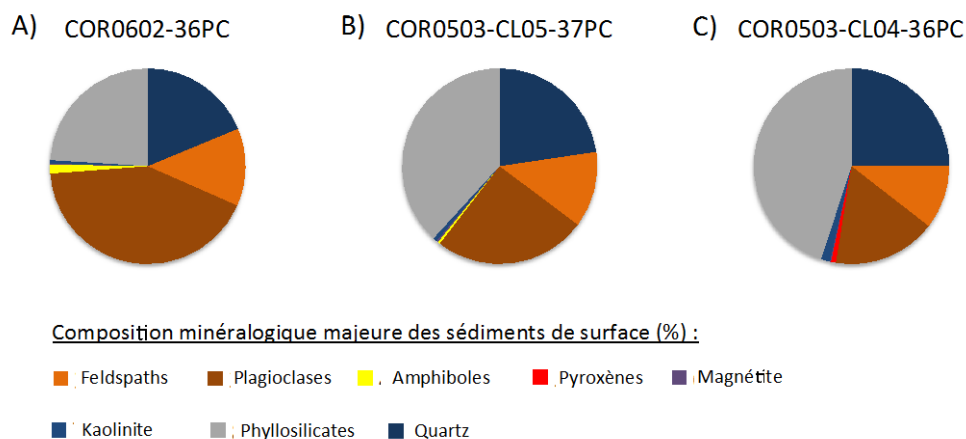


Figure 14. Illustration des différentes compositions minéralogiques obtenues dans les sédiments de surface des trois carottes sédimentaires (A) COR0602-36PC, (B) COR0503-CL05-37PC, et (C) COR0503-CL04-36PC. Les résultats obtenus sont exprimés en %.

ANALYSES MINÉRALOGIQUES

Les échantillons de sédiments préalablement traités ont été analysés au XRD en utilisant un diffractomètre Panalytical X'Pert Powder. Cet instrument est équipé d'un tube en cuivre (Cu K-alpha = 1.54178Å) fonctionnant à 45 kV et 40 mA et d'un monochromateur de graphite post-diffraction. Les échantillons ont été balayés de 5 à 65° 2θ par étapes de 0,02° 2θ et d'un temps de comptage de 2 secondes par étape. Pour la semi-quantification des principaux composants minéralogiques, les analyses XRD des sédiments ont été traitées dans le logiciel X'Pert High-Score Plus (PANalytical) à l'aide de la méthode de Rietveld (Young 1993; Grunsky *et al.* 2013). Cette méthode permet la semi-quantification de la minéralogie des sédiments avec une précision de 5 à 10% pour les phyllosilicates et 5% pour les minéraux non phyllosilicatés (Jaegle 2015). L'utilisation de la méthode de Rietveld a été évaluée selon deux indices statistiques : le R-profil et la qualité de l'ajustement (GOF). Le R-profil quantifie la différence entre les modèles observés et calculés, tandis que le GOF est le rapport entre le

profil pondéré et la théorie. Les R-profilés compris entre 20 à 30% et les GOF < 3 sont généralement appropriés dans la méthode Rietveld, lorsqu'elle est utilisée pour des échantillons géologiques (Young 1993). Les principaux composants minéralogiques quantifiés par cette technique sont : le quartz, les feldspaths potassiques (microcline et orthoclase), les plagioclases (albite et anorthite), l'amphibole (hornblende), le pyroxène (augite), la magnétite, l'hématite, la goethite, la calcite, la dolomie et les phyllosilicates (biotite, muscovite, illite, chlorite et kaolinite) (Figure 14).

GÉOCHIMIE ÉLÉMENTAIRE

Au total, 14 éléments (Al, Si, K, Mg, Ca, Ti, Mn, Fe, P, Sr, V, Cr, Zn et Zr) ont été analysés par spectrométrie à rayons X à dispersion d'énergie (EDXRF) en utilisant un spectromètre Panalytical Epsilon 3-XL. Avant l'analyse EDXRF, la perte au feu (LOI) a été déterminée gravimétriquement en chauffant les échantillons secs jusqu'à 950°C pendant 2h. Par la suite, les échantillons ont été traités par fusion avec du borate de lithium dans un four à fusion automatisé (CLAISSE® M4 Fluxer). Des échantillons pesant ~0,6g ont été mélangés avec ~6g de borate de lithium (CLAISSE, pur, 49,75% de $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, 49,75% de LiBO_2 , 0,5% de LiBr). Les mélanges ont été fondus dans des creusets Pt-Au (95% Pt, 5% Au), et après la fusion, les liquides ont été coulés sur des disques plats (diamètre : 32 mm, hauteur : 3 mm) dans les moules Pt-Au. Les spectres XRF acquis ont été traités avec le logiciel Omnian standard (PANalytical). Les données résultantes sont exprimées en pourcentage de poids (% en poids de Al, Si, K, Mg, Ca, Ti, Mn, Fe, P) et en microgrammes par gramme ($\mu\text{g.g}^{-1}$; V, Cr, Zn, Sr, Zr). Les blancs réalisés étaient toujours <1% de la plus faible concentration mesurée dans les échantillons de sédiments. Les standards internationaux (USGS SDC-1) et les répliques des échantillons indiquent une précision analytique comprise entre 1 et 5% pour les principaux éléments, et comprise entre 5 et 10% pour les autres éléments.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES: ANALYSES AU BANC MSCL

Les propriétés physiques des sédiments ont été mesurées en utilisant un GEOTEK Multi Sensor Core Logger (MSCL) à l'ISMER. Les données de réflexion spectrale diffuse ont été acquises avec une résolution de 5 cm immédiatement après avoir ouvert les carottes sédimentaires, en utilisant un spectrophotomètre X-Rite DTP22, et sont exprimées dans l'espace des couleurs L^* , a^* , b^* définie par la Commission internationale d'éclairage (CIE). L^* représente une échelle de couleur variant du noir au blanc, a^* est une échelle de couleur allant du vert au rouge et b^* est une échelle de couleur allant du bleu au jaune (St-Onge *et al.* 2007; Debret *et al.* 2011). a^* est le seul de ces paramètres à avoir été utilisé dans cette étude car il peut être très utile pour détecter les changements dans la concentration de minéraux rouges à forte coercivité tels que l'hématite (St-Onge & Lajeunesse 2007).

DISTRIBUTION DE LA TAILLE DES GRAINS ET MODELE PAR MELANGE DE PÔLES GRANULOMETRIQUE.

Des analyses granulométriques ont été menées par Barletta *et al.* (2010) sur les sédiments à l'aide d'un analyseur de taille de grain à diffraction laser Beckman Coulter LS13320. La défloculation des échantillons a été effectuée en mélangeant environ 0,5 g de sédiments humides avec une solution électrolytique de Calgon (hexametaphosphate de sodium, 20 g.L⁻¹). Les sédiments ont ensuite été secoués pendant au moins 3 h en utilisant un rotatif interne. La distribution de la taille des grains ainsi que les paramètres statistiques tels que la moyenne ou le tri ont été calculés à l'aide du logiciel GRADISTAT (Blott & Pye 2001). De plus, l'algorithme de modélisation par mélange de pôles (EMMA) développé par Weltje (1997) et adapté par Dietze *et al.* (2012) a été appliqué aux données de granulométrie. Cet algorithme permet d'extraire les distributions granulométriques significatives (qu'on appellera les end-

members, EM) et d'estimer leur contribution proportionnelle aux sédiments. La variance cumulative (r^2) a été calculée afin d'évaluer le nombre minimum d'EM nécessaires pour avoir une bonne estimation de données granulométriques (Weltje 1997; Prins & Weltje 1999; Dietze *et al.* 2012). Une description plus précise de la méthode EMMA que nous avons appliquée est détaillée dans Dietze *et al.* (2012). Dans l'ensemble, la distribution de la taille des grains et la modélisation des end-members ont été utilisées pour étudier la dynamique sédimentaire, car la distribution granulométrique des sédiments reflète les conditions de transport (Montero-Serrano *et al.* 2009, 2010a ; Dietze *et al.* 2012; Simon *et al.* 2012; Stuut *et al.* 2014).

ANALYSES DE RÉMANENCE MAGNÉTIQUE

La magnétisation isothermale rémanente (IRM) et les mesures saturées de magnétisation isothermale rémanente (SIRM) de toutes les carottes sédimentaires étudiées dans cette étude ont été publiées par Barletta *et al.* (2010). Ces mesures ont été acquises sur des échantillons de U-Channels à des intervalles de 1 cm en utilisant un magnétomètre cryogénique 2G Enterprises SRM-755 afin d'identifier et de caractériser la concentration magnétique, la minéralogie et la taille des grains. L'IRM a été transmis à l'aide d'un magnétiseur à impulsions 2G Enterprises avec un champ de courant continu de 0,3 T, tandis que la SIRM a été transmise en utilisant un champ de 0,95 T. Nous utilisons le rapport IRM/SIRM mesuré à 0 mT (appelé pseudo S-Ratio, St-Onge *et al.* 2003) pour estimer la minéralogie magnétique. Des valeurs proches de 1 indiquent des minéraux de faible coercivité tels que la magnétite, alors que les valeurs plus basses caractérisent des minéraux de haute coercivité tels que l'hématite (Stoner & St-Onge 2007).

APPROCHE STATISTIQUE

Les analyses de minéralogie et de géochimie obtenues sur les sédiments ont été soumises à des analyses statistiques multivariées, notamment pour comprendre leur inter-relation. Les données minéralogiques et géochimiques sont de nature composée, c'est-à-dire qu'elles sont des vecteurs de valeurs non négatives soumises à une contrainte à somme constante (100%). Cela implique que l'information la plus importante est contenue dans les magnitudes relatives, de sorte que l'analyse statistique doit se concentrer sur les rapports entre les composants (Aitchison 1986). Dans ce contexte, l'analyse des composantes principales (PCA) a été réalisée sur l'ensemble des données géochimiques et minéralogiques dans le but de trouver des associations avec des modèles de variations relatives similaires qui peuvent être interprétées d'un point de vue paléoenvironnemental (Von Eynatten *et al.* 2003, 2016; Montero-Serrano *et al.* 2010a, 2015). Pour les PCA réalisées avec les données minéralogiques, nous avons sélectionné quatre minéraux clés (quartz, K-feldspath, plagioclases et phyllosilicates) qui représentent à eux seuls, plus de 97% de la concentration totale de l'ensemble des minéraux dans les sédiments. Pour les PCA réalisées avec les données de géochimie élémentaire, nous avons utilisé tous les éléments majeurs et mineurs analysés ainsi que l'indice LOI. Avant la PCA, une transformation centrée (clr) a été appliquée à l'ensemble de données (Aitchison 1990). La PCA a été réalisée avec le logiciel R à l'aide de la bibliothèque 'compositions' (Van den Boogaart & Tolosana-Delgado 2008).

ANALYSE DES ISOTOPES DU STRONTIUM ET DU NÉODYME ET DES CONCENTRATIONS EN TERRES RARES (REES)

Traitement des échantillons d'eau de mer

Tous les échantillons d'eau de mer ont été filtrés à l'aide d'une membrane de 0,45 µm (MilliPore Corp.) et ont été acidifiés avec une solution de HCl 6M suprapur, jusqu'à atteindre

un pH~ 2, selon les recommandations de GEOTRACES (Van de Flierdt *et al.* 2012). Une solution d'ammoniaque (25%, Merck Suprapur®) a été ajoutée pour ramener le pH à $3,7 \pm 0,4$. Par la suite, la composition isotopique en Nd de l'eau de mer a été analysée en suivant les procédures analytiques décrites dans Shabani *et al.* (1992) et Jeandel *et al.* (1998). Les REEs de l'eau de mer ont été préconcentrés en utilisant une cartouche SEP-PAK Classic C18 chargée avec un agent complexant HDEHP / H₂MEHP [di (2-éthyl) phosphate d'hydrogène et 2-éthylhexyldihydrogénophosphate]. Les REEs préconcentrés ont ensuite été traités avec 4,5 ml d'eau régale pendant au moins 24h à 110°C et ensuite évaporés. Les échantillons ont été redissous dans 2 mL de HNO₃ 7M et la solution obtenue a été divisée en deux aliquotes de 1 mL destinés à : (1) l'analyse des concentrations en REEs, et (2) la séparation des isotopes du Nd et du Sr. Dans l'aliquote destiné à l'analyse des concentrations en REEs, 250 ng de Cd ont été ajoutés comme standard interne. Après évaporation, le résidu a été dissous dans 1 mL de HNO₃ concentré et ensuite dilué avec de l'eau Milli-Q pour obtenir un volume total de 5 mL. L'aliquote destinée à la séparation du Sr et Nd a été évaporée puis redissoute dans 1,1 ml de HCl 2,5M pour l'extraction par chromatographie sur résine échangeuse d'ions.

Obtention du signal authigénique (lixiviat de sédiment)

La signature isotopique en Nd et Sr de l'eau de mer a pu être obtenue à partir des encroutements authigéniques de fer et de manganèse (lixiviat de sédiment) présents dans les sédiments en suivant le processus d'extraction proposé par Chen *et al.* 2012. Environ 200 mg de sédiments secs et broyés ont été rincés trois fois avec de l'eau Milli-Q. Ensuite, 20ml de solution de leaching composée d'hydroxylamine hydrochloride 0,005M (HH), d'acide acétique à 1,4% et Na-EDTA 0,03M a été appliquée sur les sédiments pendant 30 minutes. Après avoir passé les échantillons à la centrifugeuse, la solution de lixiviats (ou leaching) est récupérée et évaporée, pour être ensuite redissoute dans 1,1 mL de HCl 2,5M avant l'extraction du Sr et du Nd par chromatographie sur résine échangeuse d'ions.

Obtention du signal détritique (digestion totale)

Afin d'évaluer les différentes sources d'apport de particules détritiques, les sédiments préalablement lessivés ont été de nouveau lessivés pendant 24h avec une solution de leaching plus forte (0,05 M HH) pour assurer l'élimination complète des oxy-hydroxydes de Fe-Mn. Environ 200 mg de sédiments en poudre ont été traités avec un mélange de HNO₃/HF/HClO₄ concentrés (1:6:1 ml, qualité Optima™). Les échantillons sont ensuite chauffés aux micro-ondes pendant 10 minutes à 175°C et 30 min à 220°C. Les échantillons sont transférés dans des béchers Savillex® PFA Teflon® de 30 ml. La solution est chauffée à 120 °C, puis on ajoute 1 ml de HNO₃ concentré et 4 ml de H₂O₂ concentré (classe Optima™) pour éliminer la matière organique. Les échantillons sont évaporés à 120°C et redissous dans 3 ml de HCl 6M. Cette solution est de nouveau évaporée à 120°C. Les échantillons ont finalement été redissous dans 2,2 ml de HCl 2,5M. La solution a été divisée en deux aliquotes de 1,1 ml, une pour les analyses de concentrations en REEs, et l'autre pour l'extraction chromatographique du Nd et du Sr. Dans l'aliquote destinée à l'analyse des concentrations en REEs, 250 ng de Cd ont été ajoutés comme standart interne. Après évaporation, le résidu a été redissous dans 1 mL de HNO₃ concentré et ensuite dilué avec de l'eau Milli-Q jusqu'à un volume total de 5 mL.

Séparation chimique du Sr et Nd par chromatographie sur résine échangeuse d'ions

Pour s'affranchir des interférences isobariques lors des mesures sur les différents spectromètres de masse, le Sr et le Nd ont été isolés des autres éléments chimiques à l'aide d'une séparation par chromatographie sur résine échangeuse d'ions (Li *et al.* 2014). Les solutions obtenues à partir des étapes précédentes (eau de mer, lixiviat et fraction détritique) ont été centrifugées à 5000 tr/min pendant 8 min. Les colonnes sont composées de deux couches de résines : la couche supérieure contient 1,5 ml de résine Biorad® AG50W-X12 et la couche inférieure contient 0,45 ml de résine Eichrom® LN Spec. Avant le chargement de

l'échantillon, la colonne est pré-lavée avec 18 ml de HCl 6M, 8 ml de HF 3M et 4 ml de H₂O. Après l'introduction de l'échantillon, la colonne est rincée quatre fois avec 0,5 ml de HCl 2,5M, puis avec 13,5 ml de HCl 2,5M. La plupart des éléments sont éliminés au cours de cette étape (K, Ca, Na, Mg, Al, Fe, Mn, Ti, Rb). Ensuite, la fraction contenant le Sr est extraite avec 5,5 ml de HCl 2,5M. Une partie des HREEs (Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) et le Ba sont ensuite éliminés avec 3 ml de HCl 2,5M. Ensuite, le Nd est isolé des autres REEs avec 8 ml de HCl 6M. Les fractions de Sr et de Nd sont évaporées sur une plaque chauffante à 120 °C et préparées pour les mesures isotopiques.

Mesures des concentrations en REEs et des isotopes du Sr et Nd

Les concentrations en REEs ont été déterminées à l'aide d'un spectromètre de masse quadripolaire à couplage inductif (ICP-QMS Agilent 7500c) à l'ISMER sous la supervision de Mathieu Babin. Les blancs mesurés représentaient toujours moins de 1% de la plus faible concentration obtenue dans les échantillons. La précision analytique est supérieure à 5% pour tous les REEs, telle que vérifiée par les standards et les différents répliqués. Les REEs ont été normalisés par rapport aux schistes australiens post-archéens (PAAS, Pourmand *et al.* 2012) afin d'évaluer la distribution des REEs définie dans Martin *et al.* (2010) et Du *et al.* (2016). Le fractionnement entre les REEs légers (LREE: La-Nd), les REEs moyens (MREE: Sm-Dy) et les REEs lourds (HREE: Ho-Lu) a été étudié grâce au ratio $HREE/LREE = (Tm + Yb + Lu) / (La + Ce + Pr + Nd)$, et à l'indice $MREE^* = (2[Gd + Tb + Dy] / [HREE + LREE])$. Nous avons étudié l'anomalie en cérium grâce au ratio $Ce/Ce^* = 2 * Ce_n / ((La_n + Pr_n))$ qui permet de mettre en évidence les interactions entre la phase dissoute et particulaire dans l'eau de mer, et notamment pour identifier les apports lithogéniques (Tachikawa *et al.* 1999b). Les répartitions verticales des concentrations en Nd et LREE-HREE dans la colonne d'eau ont été étudiées pour comprendre quels sont les processus principaux qui contrôlent leur distribution dans l'EGSL.

Le rapport isotopique $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ a été mesuré à l'aide d'un spectromètre de masse à ionisation thermique Thermo Scientific Triton Plus TM (TIMS) au GEOTOP (Montréal, Canada). Les échantillons de Sr ont été analysés sur un seul filament de rhénium. Les biais de masses ont été corrigés par rapport au ratio $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$ ($=0,1194$) en supposant un fractionnement exponentiel. Les multiples analyses du standard NIST-987 ont donné une valeur moyenne de $0,710263$ ($\pm 0,00001$, 2σ). Cette valeur est très proche de la valeur certifiée de $0,710248 \pm 0,00001$ (Weis *et al.* 2006). L'échantillon de blanc a enregistré des concentrations en Sr inférieures à $0,5$ ng ce qui est négligeable par rapport à la concentration obtenue dans les autres échantillons (> 100 ng).

Les rapports isotopiques du néodyme $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ont été analysés à l'aide d'un spectromètre de masse avec plasma à couplage inductif à multi-collecteur (MC-ICP-MS) également au GEOTOP. La correction du fractionnement de masse a été effectuée en normalisant le ratio $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ à $0,7219$, et en appliquant une correction de fractionnement exponentiel. La précision à long terme de cet instrument est donnée par les analyses du standard JNdi-1 ($^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}=0,512114 \pm 0,000010$; $n=13$). Les résultats ont été normalisés par rapport à la valeur du ratio $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ du standard JNdi-1 ($=0,512115$) (Tanaka *et al.* 2000). Les rapports isotopiques $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ sont exprimés sous la forme : $\epsilon\text{Nd} = ([(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{échantillon}}/(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{CHUR}}]-1) \times 10000$ (CHUR: Chondritic Uniform Reservoir, Jacobsen & Wasserburg 1980). La reproductibilité externe (2σ) des mesures du standard JNdi-1 était comprise entre $0,3$ et $0,6$ unités de ϵNd . Le blanc avait un signal ^{144}Nd interne de $0,2\text{V}$ par rapport à 3V pour tous les autres échantillons, ce qui représente seulement 7% de l'intensité totale des échantillons.

ORGANISATION DE LA THÈSE

Cette thèse est structurée en trois chapitres qui répondent à chacun des objectifs du projet de recherche. Il est important de souligner que les références bibliographiques de l'introduction générale et de la conclusion générale sont exposées à la toute fin de la thèse alors que les références utilisées dans les articles qui constituent les trois chapitres ci-dessous sont présentées à la fin de chaque chapitre et respectent le style du journal respectif.

Le premier chapitre présente des données de minéralogie, de géochimie, de granulométrie ainsi que les propriétés physiques des sédiments constituant les trois carottes sédimentaires COR0602-36PC, COR0503-CL05-37PC et COR0503-CL04-36PC. Les résultats obtenus sont discutés en termes de changement au sein de la dynamique sédimentaire tout au long de la période Holocène. Les variations observées sont corrélées avec les changements océanographiques et climatiques majeurs depuis la déglaciation. Les principales conclusions obtenues en réponse au premier objectif ont été publiées en février 2017 dans la revue *Boreas* sous la forme de l'article suivant :

Casse, M., Montero-Serrano, J. C., & St-Onge, G. (2017). Influence of the Laurentide Ice Sheet and relative sea-level changes on sediment dynamics in the Estuary and Gulf of St. Lawrence since the last deglaciation. *Boreas*. 10.1111/bor.12230

Le deuxième chapitre présente une calibration des isotopes du Sr et du Nd entre les sédiments de surface et les masses d'eau sus-jacentes. L'objectif de ce chapitre est de valider si les isotopes du Nd peuvent fournir des renseignements sur l'évolution de la circulation des masses d'eau, ou si au contraire, ils constituent un proxy pour reconstituer les changements au sein des différents régimes d'altération continentale. Pour cela, la composition isotopique en Nd de 12 échantillons d'eau de mer a été extraite et comparée avec celle obtenue sur la fraction authigénique d'encroulements d'oxy-hydroxides de fer et de manganèse de sédiments de surface. La composition isotopique en Nd des sédiments de surface a également été

obtenue sur la fraction détritique des sédiments, et cela dans le but d'identifier quels sont les principaux facteurs influençant le signal authigénique des sédiments. La discussion est essentiellement axée sur la viabilité de la méthode d'extraction à fournir un signal authigénique, ainsi que sur la capacité des isotopes du Nd à délivrer des informations paleoclimatiques et/ou paleoceanographiques. Les principaux facteurs influençant la distribution des éléments traces dans la colonne d'eau et dans les sédiments de surface sont également discutés.

Casse, M., Montero-Serrano, J. C., St-Onge, G., Poirier, A. REEs and Nd-Sr isotope compositions of surface sediments from the eastern Canada: extraction of seawater signatures and detrital provenance. L'article a été soumis en septembre 2017 dans une édition spéciale sur le Saint-Laurent qui sera publié dans le journal *Marine Chemistry*.

Le troisième chapitre synthétise les principaux résultats présentés dans les chapitres précédents, tout en intégrant de nouvelles données sur (1) la concentration en éléments traces et terres rares et (2) la composition isotopique en Nd de lixiviats de sédiments issus de deux carottes sédimentaires prélevées dans la partie estuarienne (COR0602-36PC) et dans le golfe du Saint-Laurent (COR0503-CL04-36PC). Les résultats obtenus permettent de donner un portrait plus robuste sur la dynamique sédimentaire dans l'EGSL en lien avec les variations climatiques et océanographiques holocènes.

Casse, M., Montero-Serrano, J. C., St-Onge, G., Poirier, A. Holocene sediment dynamics in the St. Lawrence Estuary and Gulf tracked by the Nd isotope signatures and REEs concentrations. L'article sera soumis prochainement à la revue *Journal of Quaternary Science*.

Enfin, les principales conclusions sont présentées à la toute fin de ces trois chapitres qui composent le cœur de la thèse. Ces conclusions générales sont exposées sous forme d'une discussion générale montrant l'ensemble des problématiques abordées au cours de ce projet,

les principaux résultats obtenus, les limites du projet, ainsi que quelques perspectives possibles pour de futures recherches associées aux problématiques soulevées dans ce projet.

CHAPITRE 1

INFLUENCE DE LA CALOTTE DE GLACE LAURENTIENNE ET DES VARIATIONS DU NIVEAU MARIN RELATIF SUR LA DYNAMIQUE SEDIMENTAIRE DANS L'ESTUAIRE ET LE GOLFE DU SAINT-LAURENT DEPUIS LA DERNIÈRE DEGLACIATION

1.1. RÉSUMÉ EN FRANÇAIS DU PREMIER ARTICLE

Les propriétés physiques et magnétiques, la granulométrie, la minéralogie et la géochimie (éléments majeurs) des sédiments ont été évaluées sur trois carottes sédimentaires prélevées le long du chenal Laurentien, afin de reconstituer les changements au sein de la provenance et du transport des sédiments détritiques. Les variations observées sont discutées en lien avec la variabilité climatique dans l'EGSL depuis la dernière déglaciation. L'analyse et la comparaison des différents traceurs détritiques ont permis de mettre en évidence deux régimes sédimentaires distincts dans l'EGSL au cours de l'Holocène, qui sont d'une part associés aux décharges d'eau de fonte de la calotte de glace Laurentidienne, et d'autre part, aux variations du niveau marin relatif postglaciaires. Au début de l'Holocène (10–8.5 cal. ka BP), les forts taux de sédimentation associés aux signatures minéralogiques, géochimiques et magnétiques des sédiments montrent que la dynamique sédimentaire était principalement contrôlée par les décharges d'eau de fonte provenant du retrait local de la marge sud-est de l'inlandsis laurentidien sur le bouclier canadien. Ainsi, les décharges d'eau de fonte fortement chargées en sédiments ont engendré de fort taux d'accumulation de sédiments fins dans les zones glaciomarines distales. Puis, à partir du milieu de l'Holocène (~6 cal. ka BP), les mouvements postglaciaires de la croute continentale provoqués par le retrait de la calotte de glace laurentidienne ont engendré d'importantes variations du niveau marin relatif dans

l'EGSL. Les fortes corrélations entre les courbes du NMR et la minéralogie, la géochimie, les propriétés magnétiques et la granulométrie des sédiments attestent que le NMR exerce un contrôle significatif sur la dynamique sédimentaire dans l'EGSL à partir du milieu de l'Holocène. Au cours des derniers 6 cal ka BP, l'analyse des traceurs détritiques révèle que les provinces maritimes et la partie ouest de Terre Neuve agissent comme la principale source sédimentaire au niveau du golfe du Saint-Laurent. De manière inverse, nos résultats suggèrent que les sédiments au niveau de l'estuaire du Saint-Laurent sont principalement issus du bouclier canadien. Enfin, il apparaît que la dynamique sédimentaire actuelle s'est établie à partir de l'Holocène moyen.

Cet article intitulé *Influence of the Laurentide Ice Sheet and relative sea-level changes on sediment dynamics in the Estuary and Gulf of St. Lawrence since the last deglaciation*, a été écrit par moi-même avec la supervision de mon directeur Jean-Carlos Montero-Serrano (UQAR-ISMER) et co-directeur Guillaume St-Onge (UQAR-ISMER). Quentin Beauvais (UQAR-ISMER) et Marie-Pier St-Onge (UQAR-ISMER) ont également apporté leur aide pour les analyses en laboratoire. L'article a grandement bénéficié des commentaires constructifs faits par Erik S. Rasmussen, Elisabeth Levac et de Jan A. Piotrowski. L'article a été accepté pour publication dans sa version finale le 25 février 2017 par l'éditeur de la revue *Boreas*. Ces travaux ont été présentés sous forme d'affiches au congrès des étudiants du GEOTOP qui s'est déroulé à Pohénégamook en 2014, et au congrès de la Société canadienne de météorologie et d'océanographie (SCMO) qui a eu lieu à Rimouski en 2014. De plus, une version préliminaire de l'article a été présentée sous forme de présentations orales au congrès annuel des étudiants du GEOTOP en février 2015 dans les Cantons de l'est, au congrès de l'Association Francophone pour le Savoir (ACFAS) en mai 2015, et au premier congrès étudiant organisé par l'INRS à Québec en novembre 2015. Sur la base de ces données, j'ai reçu le Prix de la meilleure présentation dans le domaine de l'océanographie lors du congrès GEOTOP 2015.

1.2. INTRODUCTION

During the early Holocene (11.5–8.2 cal. ka BP) (Walker *et al.* 2012), high boreal summer insolation drove rapid retreat of the Laurentide Ice Sheet (LIS), resulting in progressive changes in the North American climate (e.g. COHMAP Members 1988; Webb *et al.* 1998; Carlson *et al.* 2007; Montero-Serrano *et al.* 2009, 2010a, 2011). During this early stage, the hydrological and sedimentary characteristics of the Estuary and Gulf of St. Lawrence (EGSL) in eastern Canada were heavily disturbed by meltwater discharges from the LIS southeastern margin and subsequent relative sea-level (RSL) variations (e.g. Dyke & Prest 1987; Shaw *et al.* 2002, 2006; St-Onge *et al.* 2011; Levac *et al.* 2015). Indeed, modifications in deglacial meltwater inputs via the St. Lawrence drainage system as the southern LIS margin retreated caused abrupt changes in sedimentation rates in the EGSL, with rates higher than $\sim 30 \text{ m ka}^{-1}$ during the initial deglaciation and lower rates ($\sim 40\text{--}67 \text{ cm ka}^{-1}$) during the early-to-late Holocene (e.g. St-Onge *et al.* 2003; Barletta *et al.* 2010).

In addition to impacting sedimentation rates in the EGSL, the LIS retreat also caused significant variations in relative sea level due to glacio-isostatic rebound (Dionne 1977; Clark *et al.* 1978; Shaw *et al.* 2002, 2006; Rémillard *et al.* 2016). According to Clark *et al.* (1978), the EGSL can be divided into two zones, each of them being characterized by a specific relative sea-level curve. In the EGSL, the LIS deglacial retreat exposed large areas of isostatically depressed land that were rapidly submerged (about +130 m above present level) by the transgression of the Goldthwait Sea (Zone 1; Dionne 1977). In Zone I, the land rises continuously relative to sea level, and the rate of this emergence decreases through time, while Zone II is characterised by a continual submergence due to the presence of the collapsing proglacial forebulge. A domain of transition between Zones I and II is characterized by an initial emergence followed later in time by a depression of the continental crust relative to sea surface (Clark *et al.* 1978). After ice retreat, postglacial rebound in this area caused sea level to quickly drop below present levels (about -20 m) before they rose once

more through the Holocene (e.g. Shaw *et al.* 2002). The transition from open (glacial) marine to estuarine sedimentation in the EGSL is therefore controlled by glacio-isostatic relative sea-level variations. However, the timing and magnitude of this postglacial isostatic rebound in the EGSL, and therefore of RSL, vary spatially depending on both the ice thickness and the location of a particular area relative to the ice margin (Licciardi *et al.* 1999; Dyke & Peltier 2000; Dionne 2001; Shaw *et al.* 2002, 2006; Rémillard *et al.* 2016). The postglacial sedimentation history in the EGSL is therefore likely a product of changes in the timing and magnitude of sediment flux, glacio-isostatic adjustment, and relative sea-level variations caused by the melting and retreat of the LIS.

The high sedimentation rates ($\sim 40\text{--}67\text{ cm ka}^{-1}$; Barletta *et al.* 2010) and the relatively fine-grained postglacial sediments deposited in the Laurentian Channel offer unique records for reconstructing sediment dynamics and past climate conditions at the centennial to millennial timescales. However, in spite of these exceptional sedimentary characteristics, the nature, origin, and transport of detrital sediments in the EGSL as well as its variability over time have been poorly documented (e.g. D'Anglejan 1969; D'Anglejan & Smith 1973; Pinet *et al.* 2011). Moreover, mineralogical, geochemical, and magnetic signatures of the terrigenous components transported by rivers of the north and south coasts towards the EGSL are specific to the drainage areas where the two main geological provinces (Greenville and Appalachian) contain different bulk mineral assemblages and geochemical signatures (e.g. Loring & Nota 1973; Jaegle 2015). These proxies may therefore help to highlight the evolution of sedimentary inputs in the EGSL since the last deglaciation.

Using a multi-proxy approach (including physical properties, magnetic parameters, grain size, bulk mineralogy, and elemental geochemistry) on three piston cores recovered along an east–west transect in the Laurentian Channel (from its head to its mouth), we aim to:

- (i) reconstruct changes in sediment provenance and transport related to climatic and

oceanographic variability and (ii) provide new insights on potential relations between sea-level variations and sediment dynamics in the EGSL since the last deglaciation.

1.3. PHYSIOGRAPHIC AND GEOLOGICAL SETTING OF THE ESTUARY AND GULF OF ST. LAWRENCE

The EGSL is a transitional environment between the St. Lawrence River and the northwest Atlantic Ocean. Circulation in the EGSL is therefore estuarine, with a lower salinity surface layer flowing seawards and saltier intermediate and deep layers flowing landwards (Koutitonsky & Bugden 1991). Large seasonal contrasts in surface waters range from freezing conditions in winter (allowing the formation of sea ice) to temperate conditions in summer due to a very strong seasonal cycle in the overlying air temperature (e.g. Saucier 2003; Smith *et al.* 2014).

The annual mean circulation in the EGSL is principally characterized by coastal currents that dominantly flow in an E–W direction (such as, Gaspé Current), the Anticosti Gyre, and by the inflowing West Newfoundland Current that flows northward along the west coast of Newfoundland (Figure 15A). These currents are characterized by a mean speed of order $\sim 1 \text{ cm s}^{-1}$ (Tang & Bennett 1981). In the EGSL, one of the most striking features of near surface circulation is the Gaspé Current, which is a buoyancy-driven coastal jet originating in the St. Lawrence Estuary (near Rimouski) and flowing seaward along the coast of the Gaspé Peninsula (Sheng 2001). This current disperses the South Shore St. Lawrence runoff into the northwestern and the southern Gulf (e.g. Loring & Nota 1973). In addition, according to circulation models for the EGSL (Galbraith *et al.* 2016), currents are the strongest in the surface mixed layer, generally 0–20 m (Figure 15A), except during the winter months when the 20–100 m and the 100 m to bottom averages are almost as high (Galbraith *et*

al. 2016). Currents are also the strongest along the slopes of the deep channels such as the Laurentian Channel (Galbraith *et al.* 2016).

The EGSL bathymetry is profoundly marked by a submarine U-shaped valley resulting from Quaternary glacial erosion and deposition — the Laurentian Channel (King & MacLean 1970; Loring & Nota 1973; Piper *et al.* 1990). This dominant topographic feature (250–500 m deep) extends from the eastern Canadian continental shelf to the mouth of the Saguenay Fjord near Tadoussac and contains a very thick (>450 m) Quaternary sedimentary succession (St-Onge *et al.* 2008; Duchesne *et al.* 2010). This thick infill is mainly attributable to high sedimentation rates ($\sim 100\text{--}400\text{ cm ka}^{-1}$; Barletta *et al.* 2010) driven by the rapid hinterland retreat of the LIS during the last deglaciation and its subsequent meltwater discharges transported into the EGSL via the St. Lawrence River system (e.g. St-Onge *et al.* 2003, 2008; Mattheus *et al.* 2007). Recent seismic data from the EGSL reveal eight seismic units in the Quaternary succession (Duchesne *et al.* 2007, 2010). Units 1 and 2 have a highly variable thickness and fill most of the two major bedrock depressions that exist in the lower St. Lawrence Estuary. Unit 1, which records over 150 m of sediments (with very high-sediment accumulation rates), is attributed to either deglacial sediments or pre-Wisconsinan sediments (i.e., Marine Isotopic Stages ≥ 5 , St-Onge *et al.* 2008). Unit 2 is observed under a thick sediment sequence reaching >250 m in the lower St. Lawrence Estuary and thinning out to <5 m in the Honguedo Strait (St-Onge *et al.* 2008). The lower part of seismic Unit 2 was deposited during a phase of stabilisation marked by local re-advances of the LIS margin in the Goldthwait Sea that began at or before the Younger Dryas (St-Onge *et al.* 2008). Unit 3 which filled ponded-basins found on the bordering shelves of the estuary is correlated with glaciomarine clays ($\geq 8.5\text{ cal. ka BP}$). Units 4 and 5 were deposited in a hemipelagic setting and are correlated to postglacial sediments ($\leq 8.5\text{ cal. ka BP}$; St-Onge *et al.* 2003). Units 6, 7 and 8 were deposited by local sedimentary processes associated with submarine fans, mass wasting events, and contourite deposits (Duchesne *et al.* 2007; St-Onge *et al.* 2008; Duchesne *et al.* 2010). Likewise, high-resolution seismic reflection data in conjunction with piston

coring indicate that tills, glaciomarine sediments, and postglacial muds characterize the regional stratigraphy of the EGSL for the late Pleistocene to Holocene (e.g. Loring & Nota 1973; Josenhans & Lehman 1999; Duchesne *et al.* 2010; St-Onge *et al.* 2011). Moreover, surface sediments in the EGSL are characterized by fine-grained sediments (notably, fine silts) in the deep central parts of the Laurentian Channel and by coarser-grained sediments (gravels, sands and, to a lesser proportion, fine silts) in the slopes and adjacent shelves (Loring & Nota 1973; St-Onge *et al.* 2003; Pinet *et al.* 2011; Jaegle 2015).

Total suspended matter in the EGSL is about 60–90% detrital (e.g. D’Anglejan & Smith 1973). Detrital sedimentation in this area is influenced by seasonal changes in rain and snow precipitation on the continent, freshwater discharges, atmospheric circulation, tidal current, wave energy, and by the formation of sea ice (e.g. D’Anglejan & Smith 1973; Dionne 1993; Saucier 2003; Hargrave *et al.* 2007; Scully & Friedrich 2007). In fact, nearshore sediment dynamics of the EGSL are dominated by sea ice (e.g. Dionne 1993; Neumeier 2011), due to its capacity to transport sediments from clay to boulders, erode tidal marshes and tidal flats, and, thus, participate in the regional erosion budget (Drapeau *et al.* 1992).

Sedimentary inputs in the EGSL derive mainly from the Grenvillian metamorphic rocks of the Canadian Shield on the North Shore as well as from the early Palaeozoic sedimentary rocks of the Appalachian domain on the South Shore, Canadian Maritime Provinces, and western Newfoundland coast (Loring & Nota 1973; Jaegle 2015). These two geological provinces have drastically different mineralogical, geochemical, and magnetic signatures (Figure 15B): (i) Grenvillian metamorphic rocks are characterized by high amphibole, potassium (K) feldspar, plagioclase feldspar, and magnetite contents as well as high magnetic susceptibility, whereas (ii) Palaeozoic sedimentary rocks of the Appalachian domain are characterized by high quartz, phyllosilicates (mainly biotite and muscovite) and hematite contents, and low magnetic susceptibility (Loring & Nota 1973; Jaegle 2015). In addition, the Palaeozoic sedimentary rocks (including limestone, dolostone, and calcareous shale) cropping

out on Anticosti Island and the western Newfoundland coast may also contribute local detrital sediments to the Gulf of St. Lawrence (e.g. Loring & Nota 1973; Ebbestad & Tapanila 2005). Overall, an important conclusion to draw from these studies is that mineralogical, geochemical, and magnetic variations recorded in the Laurentian Channel sediments may be attributed to changes in the relative contributions of various sediment sources.

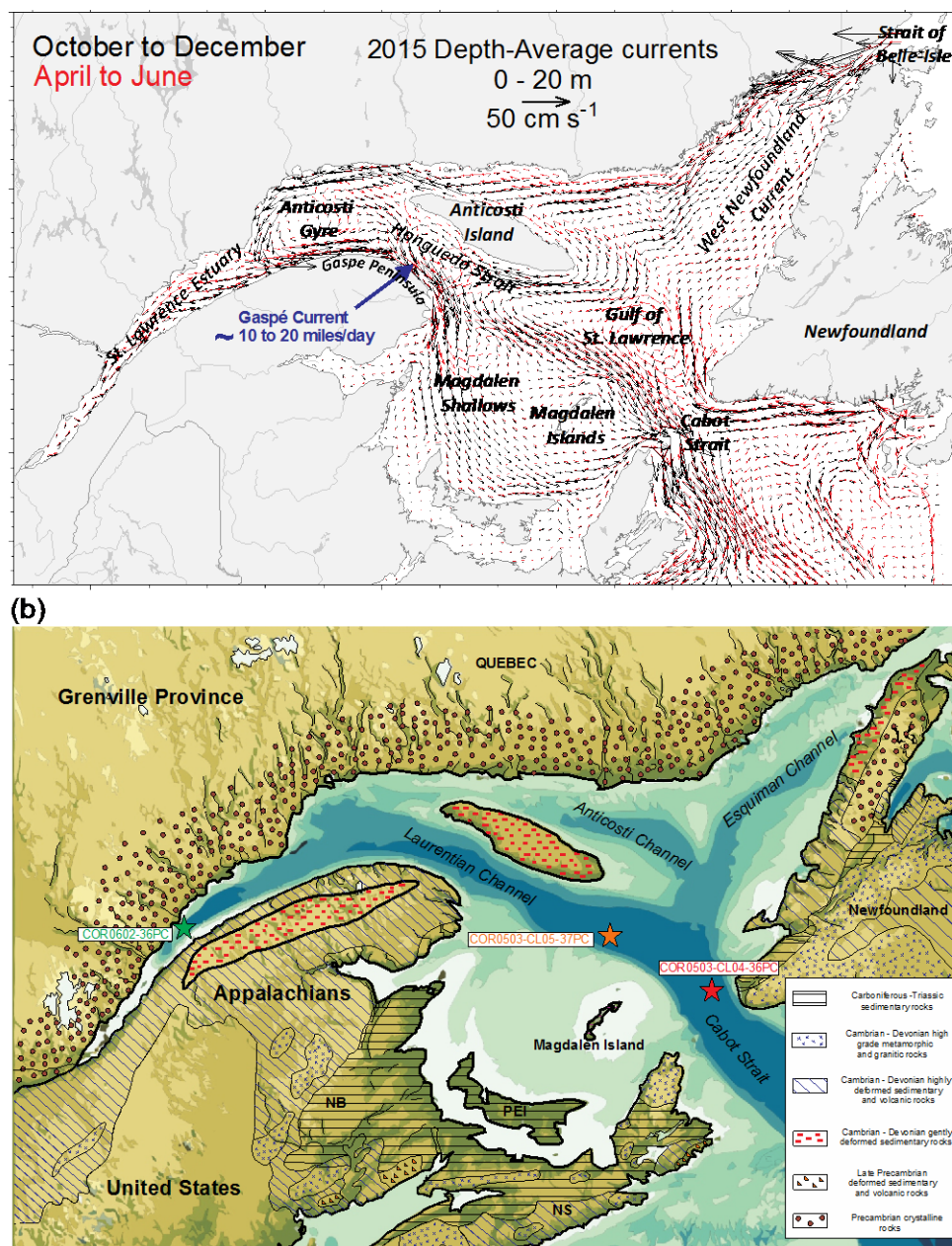


Figure 15. (A) Simplified oceanic circulation models from the EGSL (modified from Galbraith *et al.* 2016) between October to December (black vectors) and April to June (blue vectors). (B) Simplified geological map of the land adjacent to the EGSL (modified from Loring *et al.* 1973) showing the location of the three sedimentary piston cores studied herein.

1.4. MATERIAL AND METHODS

1.4.1. SAMPLES

Three sediment cores from the lower St. Lawrence Estuary (COR0602-36PC) and Gulf of St. Lawrence (COR0503-CL04-36 and COR0503-CL05-37) were collected on board the research vessel (R/V) Coriolis II during two different cruises in June 2005 (COR0503) and 2006 (COR0602) (Table 1). These sediment cores were recovered along the axis of the Laurentian Channel, from its head to its mouth (Figure 15B) using a piston corer, allowing the sampling of cores up to 7.90 m. All coring sites were targeted using high-resolution seismic profiles that indicated high sediment accumulation not influenced by mass wasting events (Barletta *et al.* 2010).

Table 1. Coordinates and lengths of the three sedimentary piston cores studied herein.

Cores	Latitude (°N)	Longitude (°W)	Water depth (m)	Length (m)
COR0602-36	48°24.031'	69°14.328'	315	6.97
COR0503-CL04-36	47°40.2860'	59°59.9850'	544	7.71
COR0503-CL05-37	48°20.0110'	61°29.9950'	408	7.90

Samples for bulk mineralogical analysis were evenly sampled at 5-cm intervals (total of 456 samples). Complementarily, major and minor element concentrations were determined at 15-cm intervals, whereas sediment grain-size analyses were performed at 10-cm intervals. Before the bulk mineralogical and geochemical analysis and in order to isolate the detrital fraction from these sediment samples, organic matter and biogenic carbonate were removed with 10 mL of peroxide (30%) and 10 mL of hydrochloric acid (0.5 N), respectively. Biogenic silica was not removed as it appeared to be negligible (likely less than 1%, as suggested by the fact it was not detected in the bulk sediment XRD diffractograms). Next, sediment

samples were rinsed five times with distilled water and ground with a McCrone micronizing mill with agate grinding elements to obtain a consistent grain size of $<10\ \mu\text{m}$ using 5 mL of ethanol and grinding times of 5–10 min to obtain a homogenous powder. The slurry was oven dried overnight at about $60\ ^\circ\text{C}$ and then slightly homogenized with an agate mortar to prevent the possible agglomeration of finer particles during drying. Aliquots of these homogenized sediment samples were used for bulk mineralogical and geochemical analysis.

1.4.2. CHRONOSTRATIGRAPHIC FRAMEWORK

The chronostratigraphic framework of all sediment cores used in this study was published previously and derived from 17 AMS- ^{14}C ages obtained on marine mollusc shell fragments (Barletta *et al.* 2010). Further support of the age model of core COR0602-36PC comes from comparison of magnetic susceptibility profiles of the lower part (562 cm) of the core with nearby core MD99-2221 (St-Onge *et al.* 2003) (Annexe 1). Characteristic peaks in both magnetic susceptibility curves have been identified in order to transfer the age model of core MD99-2221 to core COR0602-36PC below 562 cm where no radiocarbon ages are available. The R software package BACON (Blaauw & Christen 2011) was used to produce the “best fit” linearly interpolated age models. BACON uses a Bayesian approach to estimate the best fit or weighted mean age for each depth with a 95% confidence interval. Overall, the chronostratigraphic framework of all these sediment cores suggests high sedimentation rates in the last 10 cal. ka BP (300 to 40 cm ka^{-1} ; Figure 16).

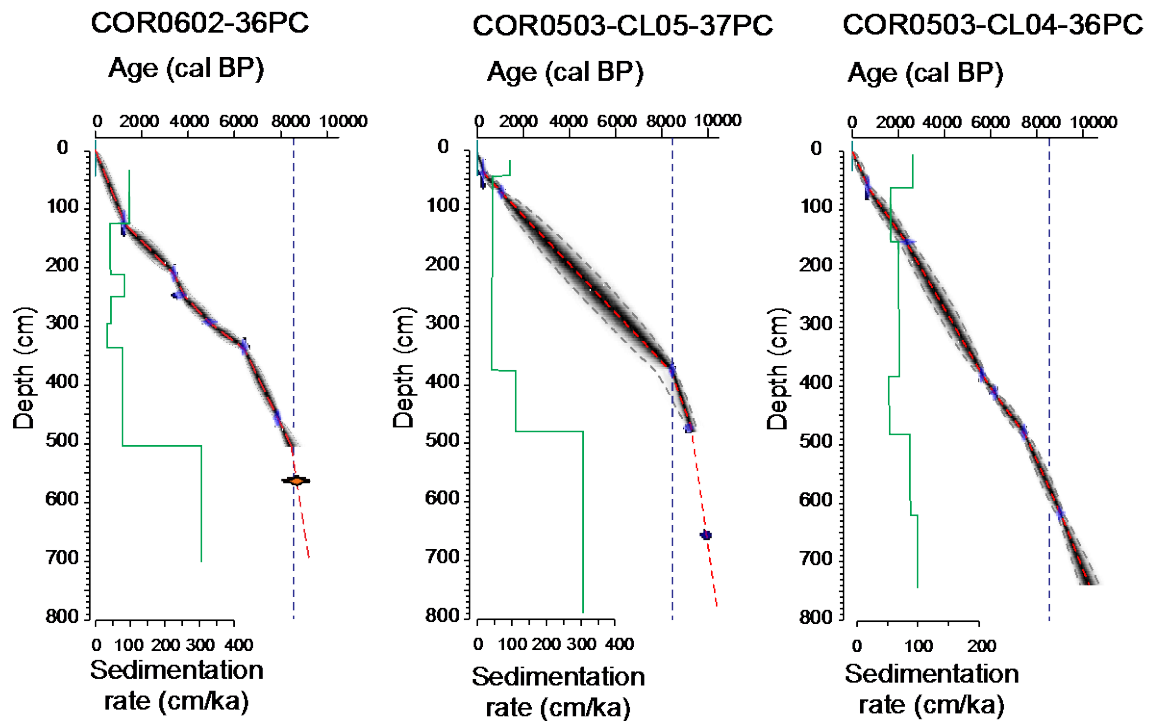


Figure 16. Age models for cores COR0602-36PC, COR0503-CL05-37PC and COR0503-CL04-36PC. Modified from Barletta *et al.* (2010).

1.4.3. ANALYTICAL PROCEDURE

1.4.3.1. PHYSICAL PROPERTIES: MULTISENSOR CORE LOGGER ANALYSES.

The physical properties were measured using a GEOTEK Multi Sensor Core Logger (MSCL) at the Institut des sciences de la mer de Rimouski (ISMER). Diffuse spectral reflectance data were acquired at 5-cm resolution immediately after splitting the core, using an X-Rite DTP22 hand-held spectrophotometer and are reported in the L^* , a^* , b^* colour

space of the International Commission on Illumination (CIE). L^* is a black to white scale, a^* is a green to red scale, and b^* is a blue to yellow scale (e.g. St-Onge *et al.* 2007; Debret *et al.* 2011). Note that a^* was only used in this study because this can be a useful parameter to detect changes in the concentration of high-coercivity red minerals such as hematite (St-Onge & Lajeunesse 2007).

1. 4. 3. 2. GRAIN SIZE DISTRIBUTION AND END-MEMBER MODELLING ANALYSIS.

Sediment grain-size analyses were performed on bulk sediment samples using a Beckman Coulter LS13320 laser diffraction grain-size analyzer. Defloculation of the samples was done by mixing about 0.5 g of wet sediment with Calgon electrolytic solution (sodium hexametaphosphate, 20 g L⁻¹) and subsequently shaking for at least 3 h using an in-house rotator. Grain-size distribution and statistical parameters (e.g., mean, sorting) were calculated using the moment methods from the GRADISTAT software (Blott & Pye 2001). Also, the end-member modelling algorithm (EMMA) developed by Weltje (1997) and adapted by Dietze *et al.* (2012) was applied to the grain-size data in order to extract meaningful end-member (EMs) grain-size distributions and estimate their proportional contribution to the sediments. The cumulative explained variance (r^2) was calculated in order to assess the minimum number of EMs needed for a good estimate of our grain-size data (e.g. Weltje 1997; Prins & Weltje 1999; Dietze *et al.* 2012). A more detailed description of the EMMA method that we applied can be found in Dietze *et al.* (2012). Overall, grain-size distribution and end-member modelling analysis were used to investigate the sedimentary transfer regime because sediment grain-size distribution (primarily driven by sedimentary processes) reflects transport conditions (e.g. Montero-Serrano *et al.* 2009, 2010a; Dietze *et al.* 2012; Simon *et al.* 2012; Stuut *et al.* 2014).

1. 4. 3. 3. BULK SEDIMENT MINERALOGY.

The random powder samples were side-loaded into the holders and analysed by X-ray diffraction (XRD) using a PANalytical X'Pert Powder diffractometer. This instrument is fitted with a copper tube (Cu K-alpha = 1.54178\AA) operating at 45 kV and 40 mA and a post-diffraction graphite monochromator. Samples were scanned from 5° to 65° two-theta in steps of 0.02° two-theta and a counting time of 2 seconds per step. For the semi-quantification of the major mineralogical components, the bulk sediment XRD scans obtained were processed in the software package X'Pert High-Score Plus (PANalytical) using the Rietveld full-pattern fitting method (e.g. Young 1993; Grunsky *et al.* 2013). This method permits the semi-quantification of whole-sediment mineralogy with a precision of 5–10% for phyllosilicates and 5% for non-phyllosilicates minerals. The quality of the Rietveld fitting procedure was evaluated for two statistical agreement indices: R-profile and goodness-of-fit (GOF). R-profile quantifies the difference between the observed and calculated patterns, whereas the GOF is the ratio between the R-weighted profile (RWP; best fit of least squares between observed and calculated patterns) and R-expected theoretical (Rexp; best possible value for the residual). R-values profile between 20–30% and GOF of less than 3 are typically adequate in the Rietveld refinement of geological samples (e.g. Young 1993). The major mineralogical components quantified by this technique are: quartz, potassium (K) feldspar (microcline + orthoclase), plagioclase feldspar (albite + anorthite), amphibole (hornblende), pyroxene (augite), magnetite, hematite, goethite, calcite, dolomite, and phyllosilicates (biotite, muscovite, illite, chlorite, and kaolinite).

1.4.3.4. ELEMENTAL GEOCHEMISTRY.

A total of 14 elements (Al, Si, K, Mg, Ca, Ti, Mn, Fe, P, Sr, V, Cr, Zn, and Zr) were analysed by energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF) spectrometry using a PANalytical Epsilon 3-XL. Before EDXRF analysis, loss on ignition (LOI) was determined gravimetrically by heating the dried samples up to 950 °C for two hours. Subsequently, samples were treated by borate fusion in an automated fusion furnace (CLAISSE® M4 Fluxer). Samples weighing ~0.6 g were mixed with ~6 g of lithium borate flux (CLAISSE, pure, 49.75% $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, 49.75% LiBO_2 , 0.5% LiBr). The mixtures were melted in Pt-Au crucibles (95% Pt, 5% Au), and after fusion the melts were cast to flat disks (diameter: 32 mm; height: 3 mm) in Pt–Au moulds. Acquired XRF spectra were processed with the standardless Omnian software package (PANalytical). The resulting data are expressed as weight percent (wt.% ; Al, Si, K, Mg, Ca, Ti, Mn, Fe, P) and micrograms per gram ($\mu\text{g g}^{-1}$; V, Cr, Zn, Sr, Zr). Procedural blanks always accounted for less than 1% of the lowest concentration measured in the sediment samples. Analytical accuracy and precision were found to be better than 1–5% for major elements and 5–10% for the other elements, as checked by an international standard (USGS SDC-1) and analysis of replicate samples.

1. 4. 3. 5. MAGNETIC REMANENCE ANALYSES.

The isothermal remanence magnetization (IRM), and saturated isothermal remanent magnetization (SIRM) measurements of all the sediment cores used in this study were published previously by Barletta *et al.* (2010). These measurements were acquired on u-channel samples at 1-cm intervals using a 2G Enterprises SRM-755 cryogenic magnetometer in order to identify and characterize the magnetic concentration, mineralogy and grain size. The IRM was imparted using a 2G Enterprises pulse magnetizer with a direct current field of

0.3 T, whereas the SIRM was imparted using a field of 0.95 T. We use the IRM/SIRM ratio measured at 0 mT (referred to as the pseudo S-ratio, St-Onge *et al.* 2003) to estimate the magnetic mineralogy, with values close to 1 indicating lower coercivity minerals such as magnetite, whereas lower values indicate a contribution from higher coercivity minerals such as hematite (Stoner & St-Onge 2007).

1.4.3.6. STATISTICAL APPROACH

The mineralogical and geochemical data are of a compositional nature, that is, they are vectors of non-negative values subjected to a constant-sum constraint (100%). This implies that relevant information is contained in the relative magnitudes, so statistical analysis must focus on the ratios between components (Aitchison 1986). In this context, principal component analysis (PCA) was performed on the mineralogical and elemental geochemical datasets with the goal of finding associations with similar relative variation patterns that may be interpreted from a paleoenvironmental standpoint (e.g. von Eynatten *et al.* 2003; Montero-Serrano *et al.* 2010b, 2015; von Eynatten *et al.* 2016). For the PCA with mineralogical data, we selected four key minerals (quartz, K-feldspar, plagioclase, and phyllosilicates) that represented more than 97% of the overall mineral concentration in the sediment sample. For the PCA with elemental data, we used all major and minor elements analysed as well as LOI. Prior to PCA, a log-centred (clr) transform was applied to the data set (Aitchison 1990). The clr transform is derived by dividing each variable (e.g., mineral percentage, element concentration) by the geometric mean of the composition of the individual observations and then taking the logarithm. This operation removes statistical constraints on compositional variables, such as the constant-unit sum, and allows the valid application of classical (Euclidean) statistical methods to compositional data (Aitchison 1986, 1990). PCA was

conducted with “R” software using the package “compositions” (van den Boogaart & Tolosana-Delgado 2008) (Figure 17).

All analytical data presented are available electronically in the PANGAEA database (<https://doi.pangaea.de/10.1594/PANGAEA.868771>).

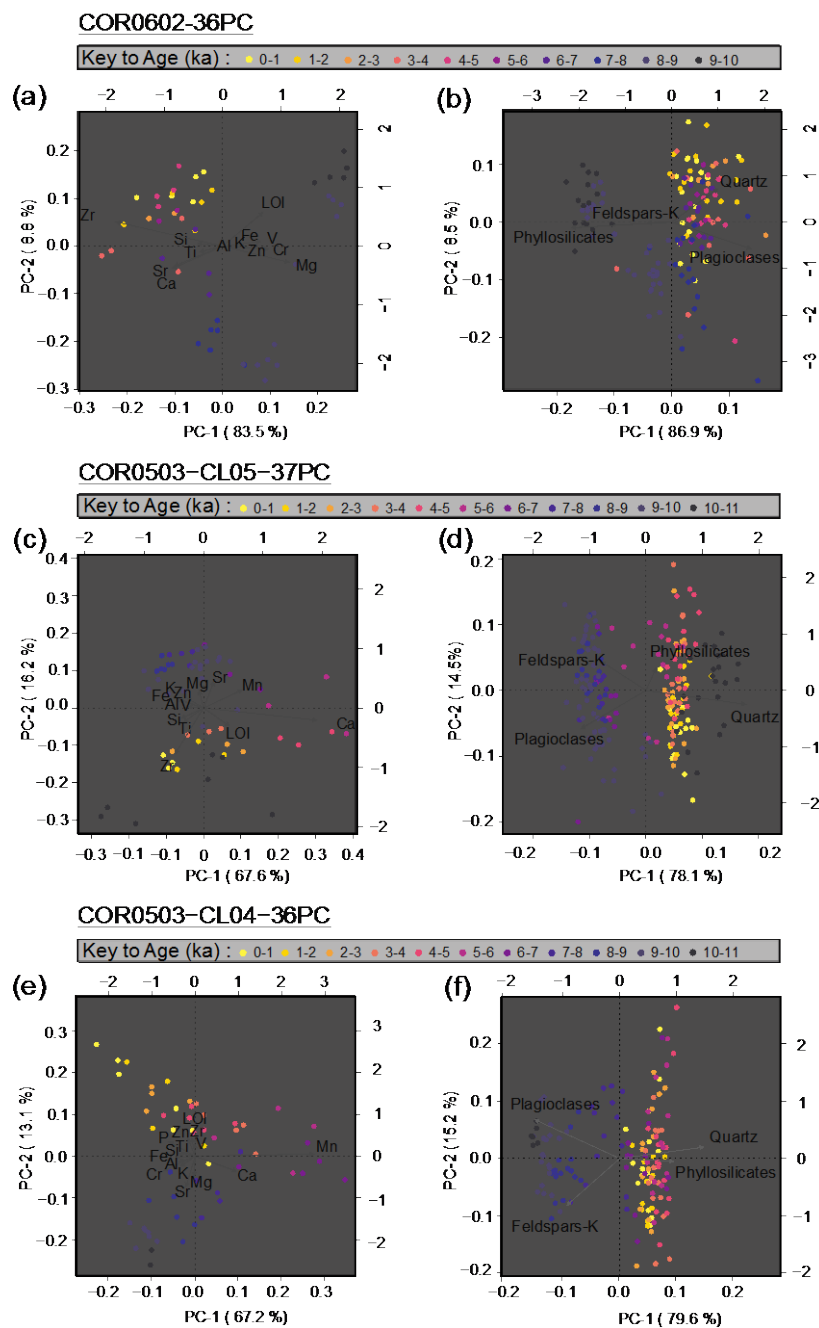


Figure 17. Biplots of the PC-1 versus PC-2 obtained from the log-centred transformation of the bulk mineralogical and geochemical data for cores COR0602-36PC (A) (B), COR0503-CL05-37PC (C) (D) and COR0503-CL04-36PC (E) (F).

1.5. RESULTS

1.5.1. SEDIMENT CHARACTERISTICS AND CHRONOSTRATIGRAPHIC FRAMEWORK

In this study, all the sediment cores present two distinct sedimentary units. According to Barletta *et al.* (2010), the upper unit is composed of dark grey, bioturbated silty clays to sandy mud, whereas the lower unit is composed of lighter grey and relatively homogeneous, slightly bioturbated clayey silts to silty clays (Figure 18). The mean sedimentation rates of the cores COR0602-36PC and COR0503-CL05-37PC revealed an abrupt change around 8.5 cal. ka, with variations from ~ 300 to ~ 40 cm ka⁻¹ (Figure 16). Conversely, the core located at the most seaward location (COR0503-CL04-36PC) do not show any significant change in the mean sedimentation rates (~ 75 cm ka⁻¹) throughout the Holocene.

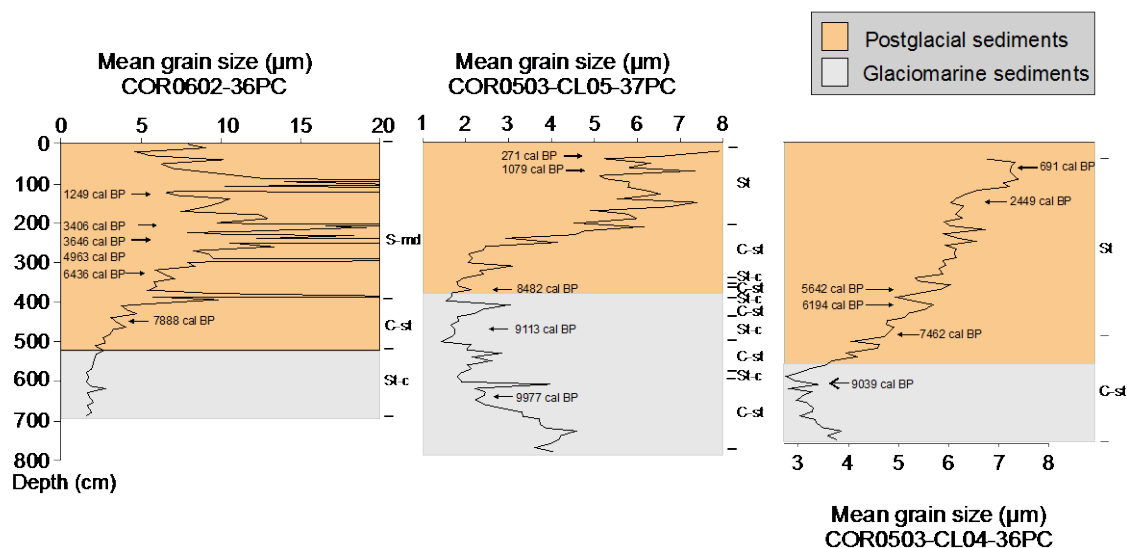


Figure 18. Mean grain size versus depth for cores COR0602-36PC, COR0503-CL05-37PC and COR0503-CL04-36PC. The grey and orange areas represent glaciomarine and postglacial sediments, respectively. The sediment texture is indicated to the right of each diagram. St-c = silty clays; C-st = clayey silts; St = silts; S-md = sandy muds. Modified from Barletta *et al.* (2010).

1.5.2. GRAIN-SIZE END-MEMBER

The algorithm of end-member modelling analysis EMMA revealed a four-EM model to explain more than 95% of the total variance for each core (Figure 19). Every core is characterized by four grain classes: end-member EM4 is associated to the very coarse silts to fine sands (30 to 234 μm), end-members EM2 and EM3 correspond to the fine to medium (6 to 18 μm) and medium to coarse (9 to 63 μm) silts, and end-member EM1 is associated to the clays (<2 μm). The relative contributions of the four end-members are plotted against age in Fig. 5. All samples from the three sediment cores are mainly composed of fine-grained detrital sediments (<20 μm). Indeed, the end-members EM1+EM2 represented 67, 74 and 78% of the overall grain-size variance for the cores COR0503-CL04-36PC, COR0503-CL05-37PC and COR0602-36PC, respectively. Based on these results, the $\text{Log}(\text{EM2}/\text{EM1})$ ratio is used here to elucidate down-core grain-size variations (silts vs. clay) within the Laurentian Channel detrital sediments, and to investigate sediment transfer and transport conditions during the glaciomarine and postglacial sedimentation.

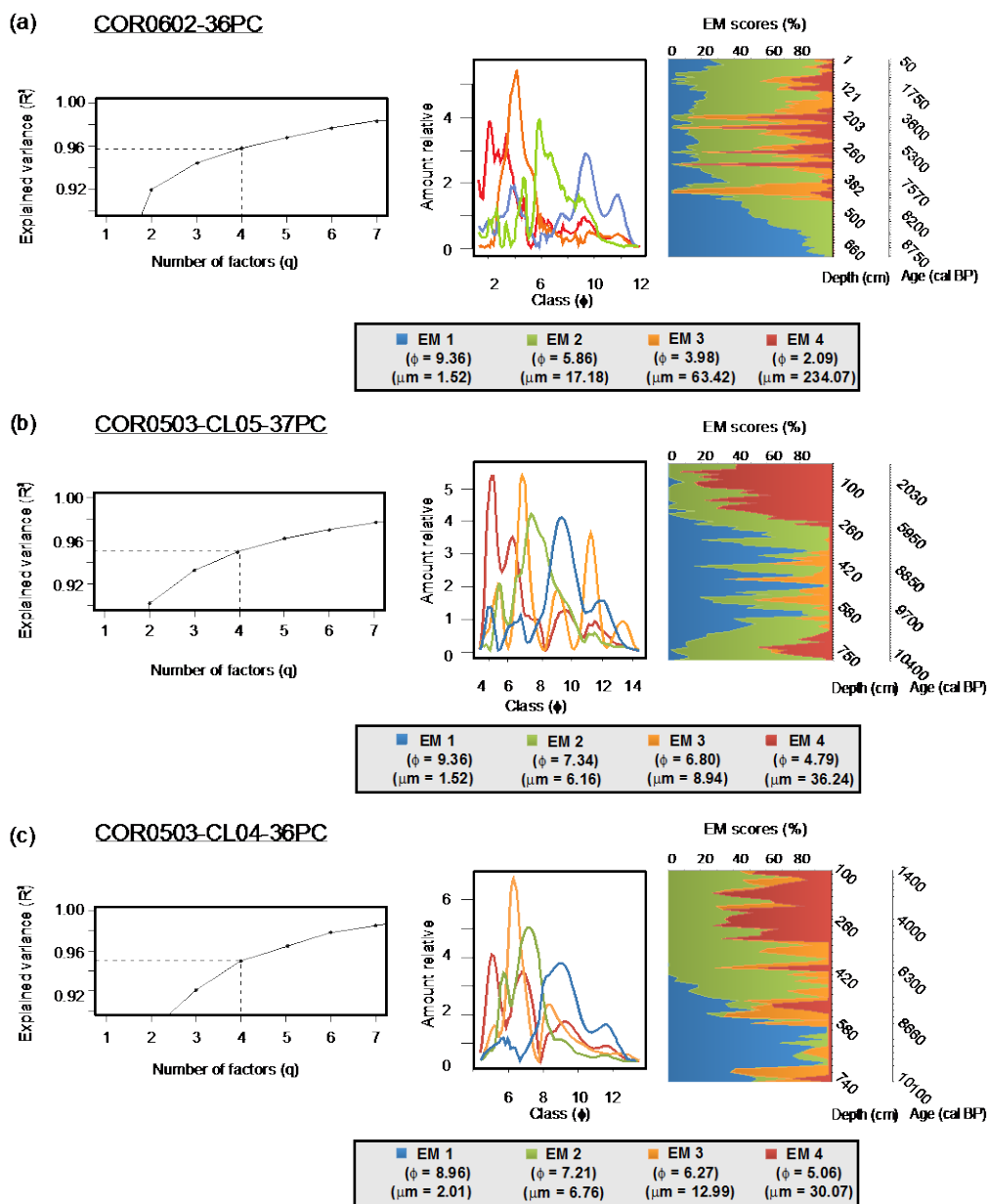


Figure 19. End-member modelling analyses (EMMA) performed on the grain-size distribution of the detrital fraction of cores COR0602-36PC (A), COR0503-CL05-37PC (B) and COR0503-CL04-36PC (C). The grain-size distribution of the four first end-members accounts for more than 95% of the total variance. Four representative unmixed grain-size distributions as well as end-member scores (%) derived from EMMA are shown.

1.5.3. MINERALOGICAL AND GEOCHEMICAL ASSOCIATIONS

Stratigraphic distributions of the bulk mineralogical and geochemical data from the three sedimentary cores studied here are available in Annexe 2. To gain a better understanding of the mineral and elemental associations and their relationship with sediment samples, PCA was conducted on all sediment cores (Figure 17). We illustrate the scores from the first two principal components of the log-centered data as these accounts for more than 90% of the total variance. According to PCA results, glaciomarine sediments in the lower St. Lawrence Estuary (COR0602-36PC) are associated mainly with phyllosilicates, K-feldspar, and Mg-Cr-Fe-Zn-Al-K-V-LOI, whereas postglacial sediments are characterized by the association of plagioclase-quartz and Si-Zr-Ti-Ca-Sr. In contrast, glaciomarine sediments in the Gulf of St. Lawrence (COR0503-CL04-36PC and COR0503-CL05-37PC) are typified mainly by the association of K-feldspar and plagioclase with Mg-Sr-Cr-K-Al-Fe and to a lesser extent with Si-Ti and Mn, whereas postglacial sediments are associated with phyllosilicates-quartz and Ca-LOI-V-Zn-Mn-Si-Ti-Zr. Similarly, we note that the fine-grained glaciomarine sediments in the estuary are characterized by abundant phyllosilicates, while sediments in the gulf are dominated by K-feldspar and plagioclase (Figure 17). This most likely suggests that the fine-grained glaciomarine sediments in the gulf contain higher proportions of rock flour derived from glacial erosion of the crystalline rocks on the Canadian Shield (Loring & Nota 1973).

These mineralogical and geochemical differences between the Estuary and Gulf of St. Lawrence may be related to different sediment sources and hydrodynamic sorting. Therefore, based on PCA results, we selected the phyllosilicates/(plagioclase+K-feldspar), $\text{Log}(\text{Zn}/\text{Sr})$, $\text{Log}(\text{Si}/\text{K})$, and $\text{Log}(\text{Zr}/\text{Al})$ ratios to reconstruct down-core changes in sediment provenance and transport in the EGSL over the last 10 cal. ka BP (Figure 20, Figure 21, Figure 22). The phyllosilicates/(plagioclase+K-feldspar) ratio provides a straightforward proxy to discriminate

the sediments from the South Shore (Paleozoic sedimentary rocks) from those from the North Shore (Grenvillian metamorphic rocks). In fact, as suggested in Loring & Nota (1973) and Jaegle (2015), plagioclases and K-feldspars as well as amphibole, pyroxene, and magnetite are more abundant along the North Shore, whereas phyllosilicates, quartz, and Fe-oxides (notably, hematite and goethite) are more common along the South Shore and the Canadian Maritime Provinces (on the southwest gulf). Likewise, the fact that $\text{Log}(\text{Zn}/\text{Sr})$ ratios reflect sediment source is based on preferential Zn concentration in phyllosilicate minerals, whereas Sr is associated with plagioclase–K-feldspar minerals (Figure 17). However, because Sr may also be associated with Ca in the biogenic and detrital carbonate fraction (notably, dolomite), the presence of high concentrations of carbonates can influence this ratio. In this study, the biogenic carbonates were generally removed from all cores by weak acid treatment; however, dolomite is not always removed following this attack (Figure 20i, Figure 21i, Figure 22i). Such is the case for core COR0503-CL05-37PC, collected close to Anticosti Island, where dolomite contents (Figure 21i) are particularly high in some intervals (up to 12%) compared to cores COR0602-36PC and COR0503-CL04-36PC (<3%; Figure 20I and Figure 22i). In these circumstances and based on the PCA results, we prefer to use the $\text{Log}(\text{Si}/\text{K})$ ratio rather than $\text{Log}(\text{Zn}/\text{Sr})$ to track changes in sediment provenance south of Anticosti Island (COR0503-CL05-37P). A high $\text{Log}(\text{Si}/\text{K})$ ratio reflects a greater contribution from Si-rich minerals (notably, quartz), whereas low ratios suggest the input of feldspar-rich minerals, notably K-feldspar (Figure 17). At the same time, changes in sediment grain size are also investigated by comparing the $\text{Log}(\text{Zr}/\text{Al})$ ratios. Zr is concentrated in zircon grains in the coarser fractions, whereas Al is preferentially associated to clay minerals and aluminosilicates in the fine-grained fractions (e.g. von Eynatten *et al.* 2012).

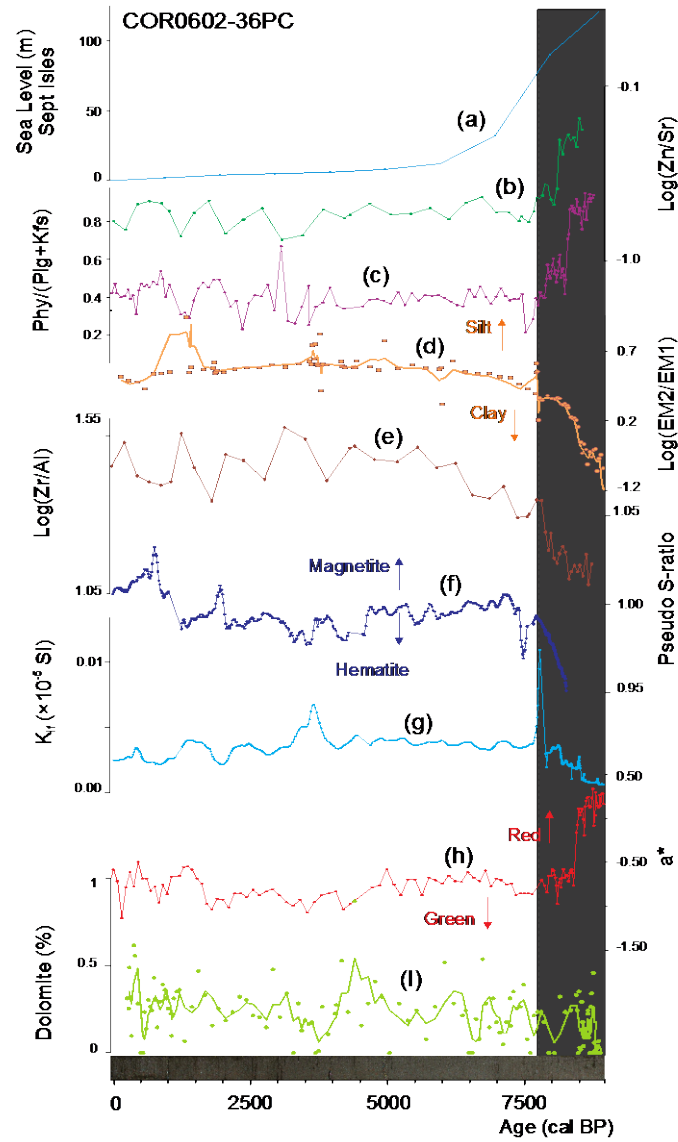


Figure 20. Multiproxy analysis for core COR0602-36PC. A. Relative sea level variations at Sept-Iles (Shaw *et al.* 2002). B. Geochemical log-ratio Zn/Sr. C. Mineralogical ratio phyllosilicates/(plagioclase+K-feldspar). D. Grain-size end-members Log(EM2/EM1). E. Geochemical log-ratio Zr/Al. F. Pseudo S-ratio magnetic parameter. G. Magnetic susceptibility (k_f). H. a^* indicates sediment colour variations from green to red. I. Dolomite content variations. Note that, organic matter and biogenic carbonate were removed with peroxide (30%) and hydrochloric acid (0.5 N), respectively, before bulk mineralogical analysis.

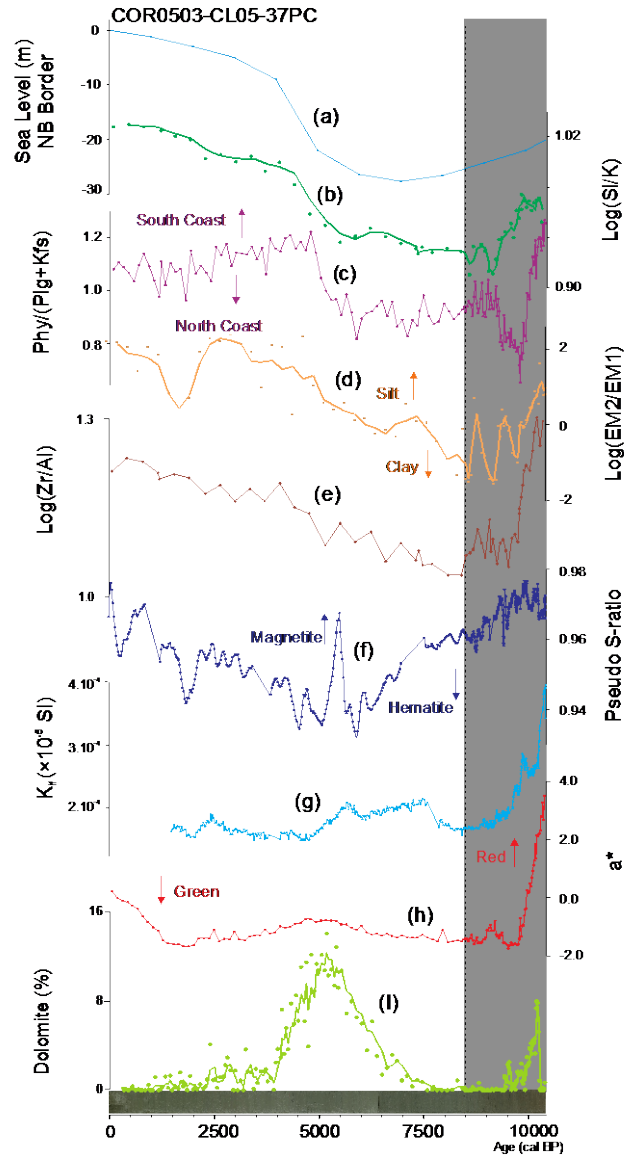


Figure 21. Multiproxy analysis for core COR0503-CL05-37PC. A. Relative sea level at the eastern New Brunswick (Shaw *et al.* 2002). B. Geochemical log-ratio Si/K. C. Mineralogical ratio phyllosilicates/(plagioclase+K-feldspar). D. Grain-size end-members Log(EM2/EM1). E. Geochemical ratio Zr/Al. F. Pseudo S-ratio magnetic parameter. G. Magnetic susceptibility (k_f). H. a^* indicates sediment colour variations from green to red. I. Dolomite content variations. Note that, organic matter and biogenic carbonate were removed with peroxide (30%) and hydrochloric acid (0.5 N), respectively, before bulk mineralogical analysis.

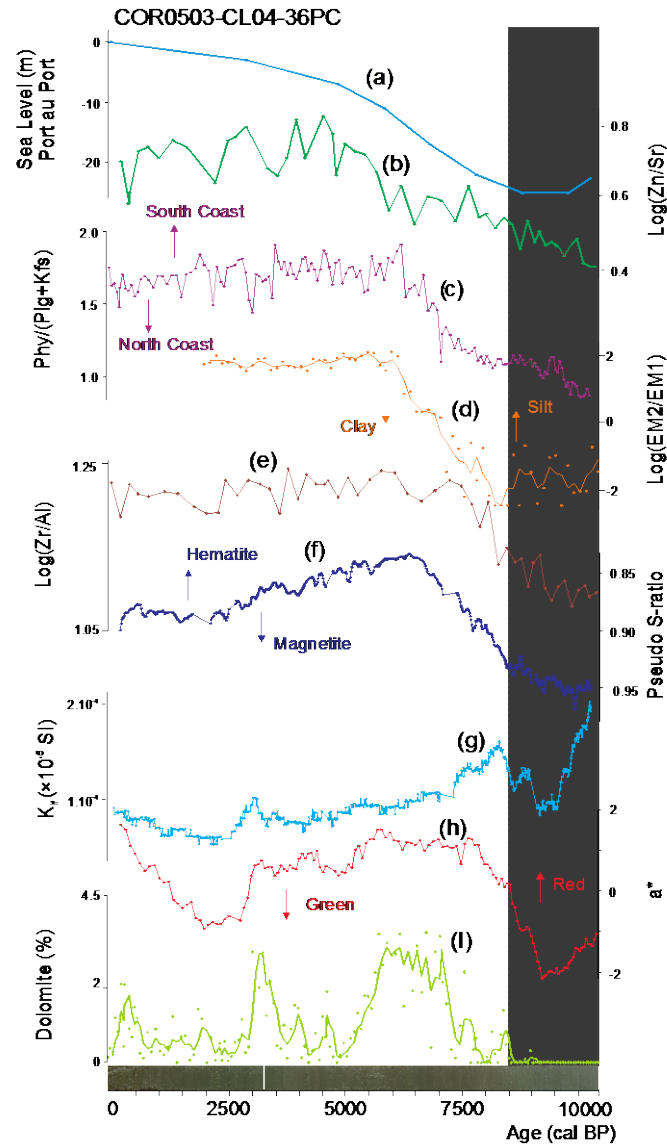


Figure 22. Multiproxy analysis for sedimentary core COR0503-CL04-36PC. A. Relative sea level at Port au Port (Shaw *et al.* 2002). B. Geochemical log-ratio Zn/Sr. C. Mineralogical ratio phyllosilicates/(plagioclase+K-feldspar). D. Grain-size end-members Log(EM2/EM1). E. Geochemical log-ratio Zr/Al. F. Pseudo S-ratio magnetic parameter. G. Magnetic susceptibility (k_f). H. a^* indicates sediment colour variations from green to red. I. Dolomite content variations. Note that, organic matter and biogenic carbonate were removed with peroxide (30%) and hydrochloric acid (0.5 N), respectively, before bulk mineralogical analysis.

1.5.4. LAURENTIAN CHANNEL SEDIMENT CORES

Because the last deglaciation and Holocene sediment dynamics did not evolve synchronously throughout the EGSL (e.g. Dionne *et al.* 1977; Barletta *et al.* 2010; Levac *et al.* 2015; Rémillard *et al.* 2016), the mineralogical, geochemical, grain size, magnetic, and spectral reflectance results obtained for each sediment core are presented by geographic location as follows:

1.5.4.1. LOWER ST. LAWRENCE ESTUARY: CORE COR0602-36PC.

Sediments between 9 and 8 cal. ka BP in core COR0602-36PC are mainly composed of clay (up to 80% EM1) and minor amounts of fine to medium silts (~20% EM2). This grain-size trend is reversed after 8 cal. ka BP with the occurrence of several thin coarser layers (EM3 and EM4; Figure 19A). The vertical distribution of physical, magnetic, mineralogical, and geochemical proxies reveals significant downcore variations (Figure 20). Indeed, the a^* (0.33 to -1.14), Log(Zn/Sr) (-0.71 to -0.29), and phyllosilicate/(plagioclase+K-feldspar) (0.95 to 0.22) records show similar patterns, with maximum values in the lowermost part of the core (~9 cal. ka BP), which sharply decrease between 9 and 8 cal. ka BP, and minimum values with few variations upwards from 8 cal. ka BP to the present. Conversely, the pseudo S-ratio (0.95 to 1.04), magnetic susceptibility (k_{lf} ; 67 to 680 $\times 10^{-5}$ SI), Log(Zr/Al) ratio (-2.92 to -2.42), and Log(EM2/EM1) (-0.95 to 1.51) records show minimum values in the lowermost part of the core, which slowly increase between 9 to 8 cal. ka BP, and maximum values with few variations in the uppermost part of the core (8 cal. ka BP to present). Variations in the Log(Zr/Al) ratio are well correlated with changes in the proportion of the Log(EM2/EM1) ratio (Figure 20D, E). Detrital carbonate concentrations in this sediment core are negligible (<0.5%) and no major changes are recorded over time.

1. 5. 4. 2. SOUTH OF ANTICOSTI ISLAND: CORE COR0503-CL05-37PC.

In core COR0503-CL05-37PC, the clay (EM1) content increases from 10 to 9 cal. ka BP (up to 96% EM1), remains high but fluctuates between 20-60% until 5 cal. ka BP, and then gradually decreases to become almost non-existent from 5 cal. ka BP to the present. The sum of all the coarse fractions (EM2 + EM3 + EM4) represents more than 80% of the particle size before 9 cal. ka BP, and both the fine to medium silts (EM2) and very coarse silt to fine sand (EM4) particles have dominated over the last 6 cal. ka BP (Figure 19B). Downcore profiles of pseudo S-ratio, $\text{Log}(\text{EM2}/\text{EM1})$, and $\text{Log}(\text{Zr}/\text{Al})$ ratios show a similar stratigraphic trend, with higher values in the lowermost and uppermost parts of the core (Figure 21). The magnetic parameter pseudo S-ratio decreases slightly from 0.98 to 0.93 between 10.5-6 cal. ka BP, and then slowly increase up-core (Figure 21F). The $\text{Log}(\text{EM2}/\text{EM1})$ ratio decrease from 1 to -1 between 10.5-8.5 cal. ka BP, and then slowly increase during the last 8.5 cal. ka BP (Figure 21D). The $\text{Log}(\text{Zr}/\text{Al})$ ratio show maxima at the base of the core (up to -2.70) and decrease to reach its minima at 8.5 cal. ka BP (down to -2.96) and then increases (up to -2.77) up-core (Figure 21E). Similarly, a^* and magnetic susceptibility (k_{lf}) records show maximum values ($a^* = 3.5$; $k_{\text{lf}} = 50 \times 10^{-5}$ SI) in the lowermost parts of the core (10.5–9.5 cal. ka BP), whereas the lowest values ($a^* = -1.7$; $k_{\text{lf}} = 14 \times 10^{-5}$ SI) are characteristically in the uppermost part (Figure 21G, H). The vertical distribution of phyllosilicates/(plagioclase+K-feldspar) show maxima at the base of the core (up to 1.27) and decrease to reach its minima at 9.5 cal. ka BP (down to 0.65) and then increases upwards (up to 1.04) (Figure 21C). Similar to the mineralogical ratio, the $\text{Log}(\text{Si}/\text{K})$ ratio also reveals higher values (up to 0.97) between 10.5 and 9.5 cal. ka BP, which gradually decreases until 9 cal. ka BP (down to 0.91), and then increases (up to 1.03) during the mid to late Holocene (Figure 21B). Both phyllosilicates/(plagioclase+K-feldspar) and $\text{Log}(\text{Si}/\text{K})$ depict a sharp upswing centered at

about 5 cal. ka BP. High detrital carbonate concentrations (10–12 %) are recorded between 10.5–9.5 and 6.5–4 cal. ka BP (Figure 21I).

1.5.4.3. CABOT STRAIT: CORE COR0503-CL04-36PC.

In core COR0503-CL04-36PC, sediments between 10.5 and 8.5 cal. ka BP are mainly composed of clay (up to 80% EM1), whereas fine to medium silts (EM2) and very coarse silts (EM4) dominate during the last 8.5 cal. ka BP (Figure 19C). Down core profiles of phyllosilicates/(plagioclase+K-feldspar) (0.9 to 1.8), $\text{Log}(\text{Zn/Sr})$ (-0.39 to -0.07), and $\text{Log}(\text{Zr/Al})$ (-2.95 to -2.75) ratios mimic the stratigraphic trend of the $\text{Log}(\text{EM2/EM1})$ ratio (-2.12 to 2.40), with the lowest values between 10.5 and 8.5 cal. ka BP, which gradually increase between 8.5 to 6 cal. ka BP, and higher values during the last 6 cal. ka BP (Figure 22). These detrital proxies show few variations during the last 6 cal. ka BP. The a^* records reveals minima in the lowermost (10.5–8.5 cal. ka BP; down to -2.26) and uppermost (2.5–1 cal. ka BP; down to -1.00) parts of the core, and maxima between 8.5–2.5 cal. ka BP (up to 1.52) and during the last 1 cal. ka BP (up to 1.64) (Figure 22H). The magnetic susceptibility (k_{f}) record presents maxima (up to 20×10^{-5} SI) in the lowermost parts of the core (10.5–9 cal. ka BP), which decreases abruptly at about 9 cal. ka BP (down to 8.4×10^{-5} SI) and peaks again until ~8 cal. ka BP (up to 16×10^{-5} SI), then slowly decreases (Figure 22G). The pseudo S-ratio decreases from 0.97 to 0.83 between 10–6 cal. ka BP, and then slowly increase up-core (Figure 22F). The pseudo S-ratio inversely mimic the stratigraphic trend of the $\text{Log}(\text{EM2/EM1})$ ratio. Relatively higher detrital carbonate concentrations (up to 3%) are observed between 7–5, 3.5–2.5, and the last 1 cal. ka BP (Figure 22I).

1.5.5. INTERPRETATION AND DISCUSSION

During the last deglaciation, the earth's orbital configuration induced a strong summer insolation maximum and winter insolation minimum in the Northern Hemisphere (Berger & Loutre 1991). This strong boreal summer insolation induced a rapid retreat of the LIS (e.g. Carlson *et al.* 2008, 2009; Montero-Serrano *et al.* 2009, 2011). During this early stage, the rapid hinterland retreat of the LIS triggered major changes in the EGSL system, engendering alterations in proglacial drainage and relative sea-level (Figure 23; Dyke *et al.* 1987, Shaw 2006).

Under this context, the lowermost and the uppermost sedimentary units observed in our three sedimentary cores (Figure 18) have been interpreted as glaciomarine and postglacial sediments, respectively (Josenhans & Lehman 1999; St-Onge *et al.* 2003). The abrupt change of the mean sedimentation rates from ~ 300 to ~ 40 cm ka⁻¹ observed on the core COR0602-36PC and COR0503-CL05-37PC around 8.5 cal. ka BP (Figure 16) has already been observed by St-Onge *et al.* (2003, 2009) in cores MD99-2220 and MD99-2221 collected in the lower St. Lawrence Estuary. They associated this observation with a significant reduction in sediment inputs following the re-routing of the LIS meltwaters from the St. Lawrence Estuary to the Hudson Bay and Strait following the catastrophic drainage of the glacial Lake Agassiz-Ojibway at ~ 8.47 cal. ka BP (Lajeunesse & St-Onge 2008). However, as previously pointed out by Barletta *et al.* (2010), a drastic changes in sedimentation rates throughout the Holocene is not observed in the core located at the most seaward location (COR0503-CL04-36PC), possibly resulting from the scarcity of dated material prior to 8.5 cal. ka BP.

The long-term variations observed in our physical, grain-size, mineralogical, geochemical, and magnetic records are discussed below in this context in terms of changes in detrital sediment supply, provenance, and transport, and their possible relations with both the deglacial/Holocene climate variability and glacio-isostatic relative sea-level variations.

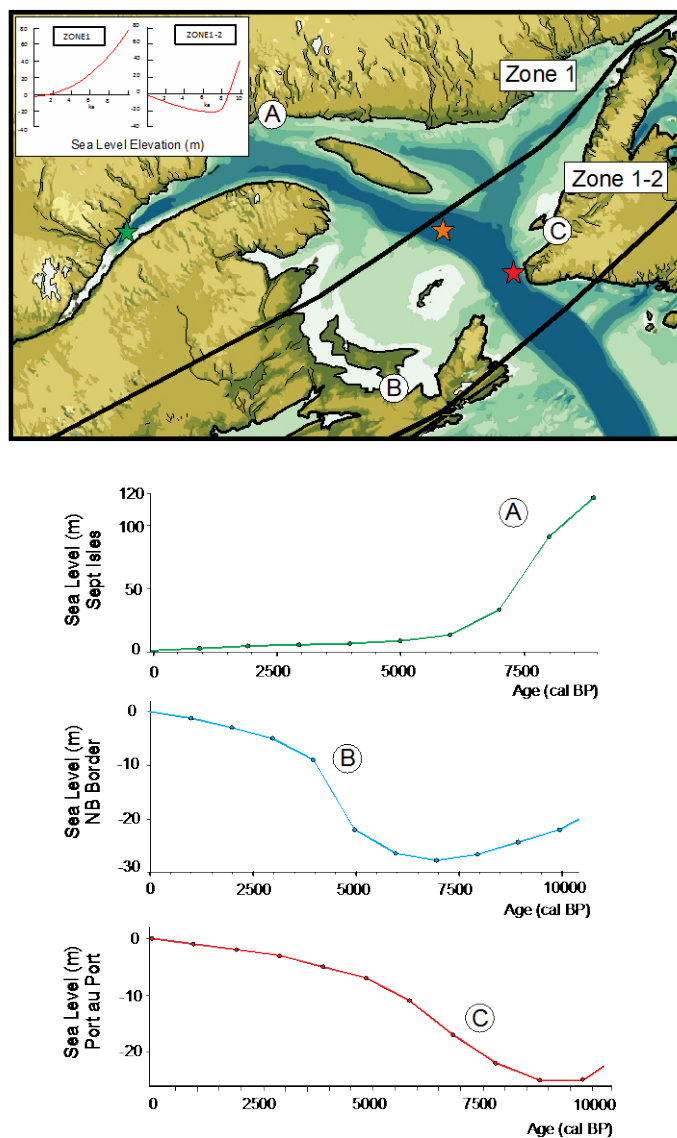


Figure 23. Evolution of the relative sea level over the last 10 000 years (Shaw *et al.* 2002) represented on three different places from the Estuary and Gulf of St. Lawrence: Sept-Isles (A), New-Brunswick border (B) and Port au Port (C). Two zones described by Clark *et al.* (1978) have also been represented (the inset at the top left): Zone 1 had a relative sea level around 80 m higher at 10 cal. ka BP and progressively decreases until today; and Zones 1–2 (a transition zone) had a higher sea level followed by a lower relative sea level around 8 cal. ka BP, and a gradual re-increase in sea level after that. The positions of the three sedimentary cores studied here are also shown.

1.5.5.1. SEDIMENTARY REGIME DURING DEGLACIATION (10–8.5 KA) — MELTWATER DISCHARGES

The high sedimentation rates ($\sim 300 \text{ cm ka}^{-1}$) in the thick fine-grained sedimentary successions during deglaciation (10–8.5 cal. ka BP) suggest sedimentary dynamics mainly controlled by the meltwater discharge from the local retreat of the southeastern margin of the LIS on the Canadian Shield (e.g. Syvitski & Praeg 1989; St-Onge *et al.* 2003, 2008). This observation is in agreement with the regional deglaciation pattern of the LIS on the Canadian Shield summarized by Shaw (2006). Indeed, around 13 cal. ka BP, large marine areas of Atlantic Canada were ice free (e.g. Rémillard *et al.* 2016), but glaciers remained on most land areas. At 9 cal. ka BP, glacier ice remained only in the Quebec and Labrador regions (Figure 24). Extensive emerged areas could be found on the Grand Banks and on the Scotian Shelf, and large parts of the southern Gulf of St. Lawrence (Shaw 2006). All these observations concurred to highlight the presence of the LIS on the North Shore in the early Holocene (Dyke & Prest 1987; Syvitski & Praeg 1989; Shaw *et al.* 2006), which may explain the large amount of meltwater discharges into the EGSL.

In the lower estuary, the phyllosilicates/(plagioclase+K-feldspar) and Zn/Sr ratios as well as the a^* and pseudo S-ratio indicate a mixed provenance of detrital particles between 9 and 8.5 cal. ka BP, that is, mainly from the North Shore, but with a noticeable contribution from the South Shore (Figure 24). We hypothesize that this sediment mixture is likely due to the close proximity of the LIS margin to the North Shore (e.g. Clark *et al.* 1978; Dyke & Peltier 2000; Shaw *et al.* 2002). The glacio-isostatic loading by the LIS over the lower estuary was greater compared to the Gulf, and induced a higher relative sea level ($>100 \text{ m}$) during the early Holocene than at present (Figure 23A; Clark *et al.* 1978, Shaw 2006). Such conditions likely promoted an increase in coastal erosion on the South Shore and, therefore, a larger sediment supply from this area.

In the area south of Anticosti Island (COR0503-CL05-37PC), mineralogical, geochemical, and magnetic variations observed between 10.5 and 9.5 cal. ka BP also suggest a mixture of sediment provenances. However, the relative sea level was lower in the Gulf (about -20 to -30 m below present sea level; Shaw *et al.* 2002; Rémillard *et al.* 2016) than in the lower part of the estuary as the LIS margin was more distant (~400 km NW; Shaw 2006; Figure 23). In agreement with Loring & Nota (1973), we hypothesize that these lowstand conditions promoted the remobilization of reddish-brown glacial sediments stored on the Magdalen Shelf as well as subsequent transport towards the Laurentian Channel. Surface sediments in the Magdalen Shelf are mainly composed of erosional products derived from Palaeozoic sedimentary rocks of the Appalachian province, which are rich in quartz, phyllosilicates, and hematite (which imparts a reddish hue to sediments) and minor amounts of glacial sediments derived from crystalline rocks of the Canadian Shield characterized by an abundance of feldspars, amphibole, and magnetite (Loring & Nota 1973). The glacial materials from the Canadian Shield were transported to the Magdalen Shelf by southward advances of the LIS during the late Wisconsin glaciation (Loring & Nota 1973). Very large increases in a^* values (red), the Zr/Al ratio, and magnetic susceptibility (klf) observed at the base of core COR0503-CL05-37PC support the interpretation of the South Shore sedimentary origin (Figure 21).

Concurrently, in Cabot Strait (COR0503-CL04-36PC), the low phyllosilicates/(plagioclase+K-feldspar) and Zn/Sr ratios as well as higher Pseudo S-ratio (magnetite) and magnetic susceptibility (klf) values observed during the early Holocene suggest that the detrital sediments mainly originated from the North Shore with a minor influence from the Canadian Maritime Provinces. These results are coherent with those obtained by Stevenson *et al.* (2008), whose less-radiogenic ϵNd signatures obtained on a core taken from the upper slope of the western Grand Banks reveal an increase in the relative contribution of the North American Shield since 13 ka.

Furthermore, results obtained from the end-member modelling analysis EMMA reveal the dominance of clay and very fine detrital silt particles in the early Holocene in all sediment cores (Figure 19). This observation is also confirmed by the low Zr/Al ratio values, indicating high amounts of fine-grained Al-rich mineral at the base of all cores. In agreement with several sedimentological studies (e.g. Loring & Nota 1964; Josenhans & Lehman 1999; St-Onge *et al.* 2008, 2011), we hypothesize that sediment-laden meltwater plumes derived from the North Shore, together with a relatively higher sea level than today (Clark *et al.* 1978), induced the accumulation of fine-grained sediments in the ice-distal zones of the EGSL during deglaciation. Indeed, the weak hydrodynamic conditions prevailing in these ice-distal glaciomarine environments caused a less turbulent depositional setting and, therefore, the preferential accumulation of fine-grained sediments.

To summarize, our results suggest that, between 10 to 8.5 cal. ka BP, sediment supply in the EGSL became primarily controlled by the LIS meltwaters from the North Shore and secondarily by glacio-isostatic relative sea-level variations.

1.5.5.2. SEDIMENTARY REGIME DURING THE HOLOCENE (8.5 CAL. KA BP TO PRESENT) — POSTGLACIAL RELATIVE SEA-LEVEL VARIATIONS

The decrease in the sedimentation rate from about 300 to 40 cm ka⁻¹ observed at ~8.5 cal. ka BP (Figure 16) provides evidence for a drastic decrease in erosional processes in the EGSL as the LIS margin withdrew from its southeasternmost extent and the meltwater discharges re-routed towards Hudson Bay and Strait (St-Onge *et al.* 2003, 2011). Consequently, the variations in grain size, mineralogical, geochemical, and magnetic susceptibility observed after 8.5 cal. ka BP cannot be related to changes in the extent of the LIS. Instead, variations in our detrital proxies are most likely related to relative changes in sea level in response to glacio-isostatic rebound (Dionne 1977; Clark *et al.* 1978; Shaw *et al.*

2002, 2006). According to Clark *et al.* (1978), the timing and magnitude of this postglacial isostatic rebound, and therefore changes in relative sea level, were not uniform in eastern Canada. The glacio-isostatic rebound varies spatially depending on both ice thickness and the location of a particular area relative to the ice margin (Licciardi *et al.* 1999; Dyke & Peltier 2000; Dionne 2001; Shaw *et al.* 2002; Rémillard *et al.* 2016). Accordingly, relative sea-level variations were not similar along the east–west coring transect during the last 10 cal. ka BP (Figure 23). Indeed, one of the cores (COR0602-CL04) was sampled in Zone 1 of Clark *et al.* (1978), which experienced a sea level about 120 m higher at 10 cal. ka BP than the current level, and which has been progressively decreasing to the present. The two other cores (COR0503-CL05-37PC and COR0503-CL04-36PC) were collected in the transition zone (between zones 1 and 2), which experienced higher sea level than the present between 10–8 cal. ka BP, then a lower relative sea level around 8 cal. ka BP (around -20 m), and finally, a progressive sea level rise to the present (Figure 23).

In this context, we compare our detrital proxy data with the relative sea level curve that is closest geographically (Figure 23) in order to deduce potential relations between relative sea-level variations and sediment dynamics in the EGSL over the last 8.5 cal. ka BP (Figure 20, Figure 21, Figure 22). Based on the regional studies of Clark *et al.* (1978) and Shaw *et al.* (2002), we selected three relative sea-level curves along the east–west coring transect: (i) the Sept-Îles curve on the North Shore was compared with core COR0602-36PC from the estuary (Figure 20A), (ii) the eastern New Brunswick curve was compared with core COR0503-CL05-37PC (Figure 21A), and (iii) the Port au Port curve on Newfoundland’s west coast was compared to core COR0503-CL04-36PC (Figure 22A). All relative sea-level curves reveal a parallel temporal evolution with grain-size, magnetic, mineralogical, and geochemical proxies (Figure 20, Figure 21, Figure 22). These observations suggest that glacio-isostatic relative sea-level variations have exerted a significant control on sedimentation in the EGSL over the last 8.5 cal. ka BP.

In the gulf, the mineralogical and geochemical signatures of cores COR0503-CL05-37PC and COR0503-CL04-36PC indicate that detrital sediments derived primarily from the Canadian Maritime Provinces and the South Shore, as evidenced by an increase in phyllosilicates (up to 46%) and quartz (up to 28%) relative to feldspars. Based on coastal currents patterns in the EGSL (Figure 15A), we suggest that the Appalachian sediments observed in these cores are mainly transported via the Gaspé Current. This current has sufficient energy (21 to 42 cm sec⁻¹; Trites 1972; Couillard 1980) to transport Appalachian sediments from the South Shore and Canadian Maritime Provinces to the Gulf (Loring & Nota 1973; Dufour & Ouellet 2007). Indeed, the outward transport that integrates all currents heading toward the ocean near Honguedo Strait ranges between 0.937 Sv \pm 0.233 in December and 0.460 Sv \pm 0.086 in June (Galbraith *et al.* 2016). According to Sheng (2001), this coastal current is separated in two branches past the tip of the Gaspé Peninsula: the south branch flows over the Magdalen Shelf and along the Canadian Maritime Provinces coast, whereas the north branch flows along the western edge of the Laurentian Channel. In this context, the south branch forms the main outflow of the Gulf on the western side of Cabot Strait and may therefore supply sediments from the Canadian Maritime Provinces to the core COR0503-CL04-36PC. Conversely, the north branch may supply to the core COR0503-CL05-37PC sediments derived mainly from the South Shore and in minor proportion from the North Shore.

However, we do not rule out that erosion of the Palaeozoic sedimentary rocks cropping out along the west coast of Newfoundland might also act as a secondary sediment supply to the southern gulf. In fact, the southwestern Newfoundland coast is also characterized by calcareous brownish-red sandstones, as well as reddish and grey limestone and dolostone (Loring & Nota 1973) and, therefore, may also supply phyllosilicates, quartz, dolomite, and hematite to the overall sedimentation. The significant increase in a^* values (red) and decrease in the Pseudo S-ratio (hematite) observed between 8.5 and 2.5 cal. ka BP in core COR0503-CL04-36PC support this observation. Therefore, the detrital carbonate-rich intervals (up to

3%) observed in core COR0503-CL04-36PC (Figure 22I) at 7–5, 3.5–2.5 and the last 1 cal. ka BP were most likely derived from carbonate outcrops around the southwestern Newfoundland coast. In contrast, we suggest that the carbonate-rich interval (up to 12%) observed in core COR0503-CL05-37PC (Figure 21I) between 6.5 and 4 cal. ka BP were most likely derived from the coastal erosion of the limestone outcrop on the Anticosti Shelf as relative sea level rose. Overall, our detrital proxies suggest that the progressive and rapid relative sea-level rise in the gulf since 8.5 cal. ka BP promoted shifts in the positions of the shorelines and increases in coastal erosion in the Canadian Maritime Provinces, western Newfoundland and Anticosti Shelf and, therefore, a larger sediment supply from these areas.

In the lower estuary (COR0602-36PC), the low phyllosilicates/(plagioclase+K-feldspar), Zn/Sr, and a^* values as well as Pseudo S-ratio values close to 1 (magnetite) indicate a detrital sediment provenance mainly derived from the North Shore, with the South Shore contributing weakly to overall sedimentation (Figure 20). These detrital proxies show few noticeable variations over the last 7.5 cal. ka BP, indicating relatively stable sedimentation dynamics through the middle-to-late Holocene. These results are in agreement with mineralogical interpretations by Jaegle (2015) in surface marine sediments from the St. Lawrence Estuary suggesting that the North Shore is the main source of sediment supply in the St. Lawrence Estuary. Finally, the concomitant dominance of coarser particles (EM2 to EM4) in the last 7.5 cal. ka BP in all sediment cores suggests that the onset of modern estuarine conditions in the EGSL occurred during the mid-Holocene.

1.6. CONCLUSIONS

The multiproxy approach performed on three sedimentary cores recovered along a west-east transect in the Laurentian Channel (from its head to its mouth) highlights the evolution of the origin, transport, and dynamics of the detrital sediments in the EGSL since the deglaciation. Two sedimentary regimes can be distinguished based on the physical, magnetic, grain-size, mineralogical, and geochemical signatures of the sediment cores (Figure 24):

(i) During deglaciation (10–8.5 cal. ka BP), the high sedimentation rates ($\sim 300 \text{ cm ka}^{-1}$), together with specific mineralogical, geochemical, and magnetic signatures, suggest that sediment dynamics were mainly controlled by the sediment-laden meltwater discharges from the North Shore resulting from the rapid hinterland retreat of the southeastern margin of the LIS on the Canadian Shield. Moreover, the end-member modelling analysis EMMA and Zr/Al ratio from the three sedimentary cores reveal the dominance of clay and very fine silt detrital particles in the early Holocene, corroborating that sedimentary deposition in the Laurentian Channel took place under an ice-distal glaciomarine environment at that time.

(ii) From 8.5 ka to the present, the retreat of the LIS and the subsequent postglacial movements of the continental crust triggered significant variations in relative sea level and, therefore, changes in EGSL sedimentary dynamics. Similar trends observed between the relative sea-level curves obtained by Shaw *et al.* (2002) and our mineralogical, geochemical, magnetic, and grain size data suggest that the RSL changes are the predominant forces acting on the EGSL sedimentary dynamics during the last 8.5 cal. ka BP. In the gulf, specific detrital signatures suggest that the South Shore, Canadian Maritime Provinces and western Newfoundland coast are the primary source-area for detrital sediments, with the Canadian Shield province acting as a secondary source. Conversely, detrital supply in the lower estuary remains mainly controlled by the North Shore.

The absence of any major changes in our detrital proxies over the last 7.5 cal. ka BP suggests that the onset of the modern sedimentation regime in the EGSL occurred during the mid-Holocene. Finally, our multiproxy data provide new constraints on the influence of the LIS meltwater discharges and relative sea-level variations on sediment dynamics in the EGSL since the deglaciation.

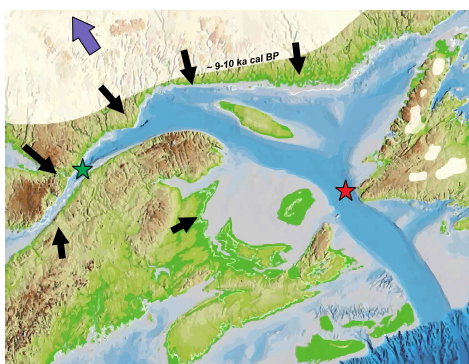


Figure 24. Evolution of sedimentary dynamics between 10-8.5 cal. ka BP and since 8.5 cal. ka BP. During the early Holocene (A), the sedimentary dynamics is mainly controlled by the meltwater discharges due to the rapid retreat of the southeastern margin of the LIS on the North Shore (LIS position is schematic for the period from 10 to 9 cal. ka BP; Shaw *et al.* 2002). The sedimentary contribution of the Appalachians is induced by a high relative sea level in the estuary and by a low relative sea level in the gulf, causing a strong erosion of the Magdalen Shelf (modified from Shaw *et al.* 2002). From 8.5 cal. ka BP to the present (B), variations in relative sea level represent the predominant forces acting on the EGSL sedimentary dynamics. A sharp discrimination of sedimentary sources appears, with the North Shore becoming the main sediment supply in the estuary whereas the South Shore appears as the main sedimentary sources in the gulf.

1. 7. ACKNOWLEDGEMENTS.

This research was funded by the FRQ-NT (*établissement de nouveaux chercheurs universitaires* to J-C Montero-Serrano) as well as by the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) through Discovery Grants to J-C Montero-Serrano and G. St-Onge. We also acknowledge the financial support of the Canadian Foundation for Innovation (CFI) and Canada Economic Development for Quebec Regions (CED) for the acquisitions of the PANalytical X-ray diffractometer (X'Pert Powder) and X-ray fluorescence (Epsilon 3-XL), respectively. We also thank Quentin Beauvais (ISMER), Joël Chassé (IML) and Marie-Pier St-Onge (ISMER) for their technical support and advice. Finally, we thank Christine Laurin for reviewing the grammar as well as the editor Jan A. Piotrowski and the reviewers Erik S. Rasmussen and Elisabeth Levac for their constructive comments that helped improved the manuscript.

1.8. REFERENCES.

- Aitchison, J. 1986: The Statistical Analysis of Compositional Data. Monographs on Statistics and Applied Probability. 416 pp. Chapman & Hall Ltd., London (reprinted in 2003 by the Blackburn Press, New Jersey).
- Aitchison, J. 1990: Relative variation diagrams for describing patterns of compositional variability. *Mathematical Geology* 22, 487–511.
- Barletta, F., St-Onge, G., Stoner, J. S., Lajeunesse, P. & Locat, J. 2010: A high-resolution Holocene paleomagnetic secular variation and relative paleointensity stack from eastern Canada. *Earth and Planetary Science Letters* 298, 162–174.
- Berger, A. & Loutre, M. F. 1991: Insolation values for the climate of the last 10 million years. *Quaternary Science Reviews* 10, 297–317.
- Blaauw, M. & Christen, J. A. 2011: Flexible Paleoclimate Age-Depth Models Using an Autoregressive Gamma Process. *Bayesian Analysis* 6, 457–474.
- Blott, S. J. & Pye, K. 2001: GRADISTAT: a grain size distribution and statistics package for the analysis of unconsolidated sediments. *Earth Surface Processes and Landforms* 26, 1237–1248.
- Carlson, A. E., Clark, P. U., Haley, B. A., Klinkhammer, G. P., Simmons, K., Brook, E. J. & Meissner, K. J. 2007: Geochemical proxies of North American freshwater routing during the Younger Dryas cold event. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 104, 6556–6561.
- Carlson, A. E., LeGrande, A. N., Oppo, D. W., Came, R. E., Schmidt, G. A., Anslow, F. S. & Obbink, E. A. 2008: Rapid early Holocene deglaciation of the Laurentide ice sheet. *Nature Geoscience* 1, 620–624.
- Carlson, A. E., Anslow, F. S., Obbink, E. A., LeGrande, A. N., Ullman, D. J. & Licciardi, J. M. 2009: Surface-melt driven Laurentide Ice Sheet retreat during the early Holocene. *Geophysical Research Letters* 36.
- Clark, J. A., Farrell, W. E. & Peltier, W. R. 1978: Global changes in postglacial sea level: A numerical calculation. *Quaternary Research* 9, 265–287.

- COHMAP Members. 1988: Climatic changes of the last 18,000 years: observations and model simulations. *Science* 241, 1043-1052.
- Couillard, D. 1980 : Physico-Chimie des eaux du Golfe et de l'Estuaire Saint-Laurent. *Canadian Water Resources Journal* 5, 55–81.
- D'Anglejan, B. F. & Smith, E. C. 1973: Distribution, transport, and composition of suspended matter in the St. Lawrence estuary. *Canadian Journal of Earth Sciences* 10, 1380–1396.
- D'Anglejan, B. F. 1969: Preliminary observations on suspended matter in the Gulf of St. Lawrence. *Maritime Sediment* 5, 15–18.
- De Vernal, A., St-Onge, G. & Gilbert, D. 2011: Oceanography and Quaternary geology of the St. Lawrence Estuary and the Saguenay Fjord. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* 14, 012004.
- Debret, M., Sebag, D., Desmet, M., Balsam, W., Copard, Y., Mourier, B. & Winiarski, T. 2011: Spectrocolorimetric interpretation of sedimentary dynamics: The new “Q7/4 diagram.” *Earth-Science Reviews* 109, 1–19.
- Dietze, E., Hartmann, K., Diekmann, B., IJmker, J., Lehmkuhl, F., Opitz, S. & Borchers, A. 2012: An end-member algorithm for deciphering modern detrital processes from lake sediments of Lake Donggi Cona, NE Tibetan Plateau, China. *Sedimentary Geology* 243-244, 169–180.
- Dionne, J.-C. 1993: Sediment Load of Shore Ice and Ice Rafting Potential, Upper St. Lawrence Estuary, Quebec, Canada. *Journal of Coastal Research* 9, 628–646.
- Dionne, J.-C. 1977 : La mer de Goldthwait au Québec. *Géographie physique et Quaternaire* 31, 61-80.
- Dionne, J.-C. & Pfalzgraf, F. 2001: Fluctuations holocènes du niveau marin relatif à Rivière-Ouelle, côte sud du moyen estuaire du Saint-Laurent : données complémentaires. *Géographie physique et Quaternaire* 55, 289–300.
- Drapeau, G. 1992 : Dynamique sédimentaire des littoraux de l'estuaire du Saint-Laurent. *Géographie physique et Quaternaire* 46, 233–242.

- Duchesne, M. J., Pinet, N., Bédard, K., St-Onge, G., Lajeunesse, P., Campbell, D. C. & Bolduc, A. 2010 : Role of the bedrock topography in the Quaternary filling of a giant estuarine basin: the Lower St. Lawrence Estuary, Eastern Canada. *Basin Research* 22, 933–951.
- Dufour, R. & Ouellet, P. 2007: Estuary and Gulf of St. Lawrence Marine Ecosystem Overview and Assessment Report, *Can. Tech. Rep. Fish. Aquat. Sci.*, 112 pp.
- Dyke, A. S. & Peltier, W. R. 2000: Forms, response times and variability of relative sea-level curves, glaciated North America. *Geomorphology* 32, 315–333.
- Dyke, A. S. & Prest, V. K. 1987: Late Wisconsinan and Holocene History of the Laurentide Ice Sheet. *Géographie physique et Quaternaire* 41, 237–263.
- Ebbestad, J. O. R. & Tapanila, L. 2005 : Non-predatory borings in *Phanerotrema* (Gastropoda), Early Silurian, Anticosti Island, Québec, Canada. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 221, 325–341.
- Galbraith, P.S., Chassé, J., Caverhill, C., Nicot, P., Gilbert, D., Pettigrew, B., Lefavre, D., Brickman, D., Devine, L. & Lafleur, C. 2016 : Physical Oceanographic Conditions in the Gulf of St. Lawrence in 2015. *DFO Canadian Science Advisory Secretariat Research Document* 2016/056, 90 pp.
- Grunsky, E. C., Drew, L. J., Woodruff, L. G., Friske, P. W. B. & Sutphin, D. M. 2013: Statistical variability of the geochemistry and mineralogy of soils in the Maritime Provinces of Canada and part of the Northeast United States. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis* 13, 249–266.
- Hargrave, B. T., Bugden, G. L., Head, E. J. H., Petrie, B., Phillips, G. A., Subba Rao, D. V. & Yeats, P. A. 2007: Factors affecting seasonality of lithogenic and biogenic particle flux in a large estuarine ecosystem. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 73, 379–398.
- Jaegle, M. 2015: Nature et origine des sédiments de surface de l'estuaire du Saint-Laurent. M.Sc. thesis, Université du Québec à Rimouski, 83 pp.
- Josenhans, H. & Lehman, S. 1999: Late glacial stratigraphy and history of the Gulf of St. Lawrence, Canada. *Canadian Journal of Earth Sciences* 36, 1327–1345.

- King, L. H. & MacLean, B. 1970: Origin of the outer part of the Laurentian Channel. *Canadian Journal of Earth Sciences* 7, 1470–1484.
- Koutitonsky, V. G. & Bugden, G. L. 1991: The physical oceanography of the Gulf of St. Lawrence: a review with emphasis on the synoptic variability of the motion. *The Gulf of St. Lawrence: small ocean or big estuary* 113, 57–90.
- Lajeunesse, P. & St-Onge, G. 2008: The subglacial origin of the Lake Agassiz–Ojibway final outburst flood. *Nature Geoscience* 1, 184–188.
- Levac, E., Lewis, M., Stretch, V., Duchesne, K. & Neulieb, T. 2015: Evidence for meltwater drainage via the St. Lawrence River Valley in marine cores from the Laurentian Channel at the time of the Younger Dryas. *Global and Planetary Change* 130, 47–65.
- Licciardi, J. M., Teller, J. T. & Clark, P. U. 1999: Freshwater routing by the Laurentide Ice Sheet during the last deglaciation. In Clark, U., Webb, S. & Keigwin, D. (eds.): *Geophysical Monograph Series* 112, 177–201.
- Loring, D. H. & Nota, D. J. G. 1964: Recent depositional conditions in the St. Lawrence River and Gulf — A reconnaissance survey. *Marine Geology* 2, 198–235.
- Loring, D. H. & Nota, D. J. G. 1973: Morphology and sediments of the Gulf of St. Lawrence. *Bulletin of the Fisheries Research Board of Canada* 182, 147 pp.
- Mattheus, C. R., Rodriguez, A. B., Greene, D. L., Simms, A. R. & Anderson, J. B. 2007: Control of Upstream Variables on Incised-Valley Dimension. *Journal of Sedimentary Research* 77, 213–224.
- Montero-Serrano, J. C., Bout-Roumazeilles, V., Tribovillard, N., Sionneau, T., Riboulleau, A., Bory, A. & Flower, B. 2009 : Sedimentary evidence of deglacial megafloods in the northern Gulf of Mexico (Pigmy Basin). *Quaternary Science Reviews* 28, 3333–3347.
- Montero-Serrano, J. C., Bout-Roumazeilles, V., Sionneau, T., Tribovillard, N., Bory, A., Flower, B. P. & Billy, I. 2010a: Changes in precipitation regimes over North America during the Holocene as recorded by mineralogy and geochemistry of Gulf of Mexico sediments. *Global and Planetary Change* 74, 132–143.

- Montero-Serrano, J. C., Palarea-Albaladejo, J., Martín-Fernández, J. A., Martínez-Santana, M. & Gutiérrez-Martín, J. V. 2010b: Sedimentary chemofacies characterization by means of multivariate analysis. *Sedimentary Geology* 228, 218–228.
- Montero-Serrano, J.-C., Bout-Roumazelles, V., Carlson, A.E., Tribovillard, N., Bory, A., Meunier, G., Sionneau, T., Flower, B.P., Martinez, P., Billy, I. & Riboulleau, R. 2011: Contrasting rainfall patterns over North America during the Holocene and Last Interglacial as recorded by sediments of the northern Gulf of Mexico. *Geophysical Research Letters* 38, L14709, doi:10.1029/2011GL048194.
- Montero-Serrano, J.-C., Föllmi, K. B., Adatte, T., Spangenberg, J. E., Tribovillard, N., Fantasia, A. & Suan, G. 2015 : Continental weathering and redox conditions during the early Toarcian Oceanic Anoxic Event in the northwestern Tethys: Insight from the Posidonia Shale section in the Swiss Jura Mountains. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 429, 83–99.
- Neumeier, U. 2011: Boulder transport by ice on a St. Lawrence salt-marsh, pattern of pluriannual movements. In Wang, P., Rosati, J.D. and Roberts, T.M. (eds.): *Coastal Sediments I*, 2533–2545. World Scientific Publishing, Miami.
- Pinet, N., Brake, V., Campbell, C. & Duchesne, M. 2011: Seafloor and Shallow Subsurface of the St. Lawrence River Estuary. *Geoscience Canada* 38, 31–40.
- Piper, D. J. W., Mudie, P. J., Fader, G. B., Josenhans, H. W., MacLean, B. & Vilks, G. 1990: Quaternary geology, 475–607. In Keen, M. J. (ed.): *Geology of the Continental Margin of Eastern Canada*. Geological Survey of Canada.
- Prins, M. & Weltje, G. J. 1999: End-member modeling of siliciclastic grain-size distributions: The late Quaternary record of eolian and fluvial sediment supply to the Arabian Sea and its paleoclimatic significance. *SEPM Special Publication* 62, 91–111.
- Rémillard, A. M., St-Onge, G., Bernatchez, P., Héту, B., Buylaert, J.-P., Murray, A. S. & Vigneault, B. 2016: Chronology and stratigraphy of the Magdalen Islands archipelago from the last glaciation to the early Holocene: new insights into the glacial and sea-level history of eastern Canada. *Boreas* 45, 604–628.
- Saucier, F. J. 2003: Modeling the formation and circulation processes of water masses and sea ice in the Gulf of St. Lawrence, Canada. *Journal of Geophysical Research* 108(C8).

- Scully, M. E. & Friedrichs, C. T. 2007: Sediment pumping by tidal asymmetry in a partially mixed estuary. *Journal of Geophysical Research* 112(C7).
- Shaw, J., Gareau, P. & Courtney, R. C. 2002: Palaeogeography of Atlantic Canada 13–0 kyr. *Quaternary Science Reviews* 21, 1861–1878.
- Shaw, J., Piper, D. J. W., Fader, G. B. J., King, E. L., Todd, B. J., Bell, T. & Liverman, D. G. E. 2006: A conceptual model of the deglaciation of Atlantic Canada. *Quaternary Science Reviews* 25, 2059–2081.
- Sheng, J. 2001: Dynamics of a buoyancy-driven coastal jet: The Gaspé Current. *Journal of Physical Oceanography* 31, 3146–3162.
- Simon, Q., St-Onge, G. & Hillaire-Marcel, C. 2012: Late Quaternary chronostratigraphic framework of deep Baffin Bay glaciomarine sediments from high-resolution paleomagnetic data: Baffin bay Late Quaternary stratigraphy. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 13.
- Smith, P. C., Petrie, B. D., Elliott, J. A., Oakey, N. S. & Bugden, G. L. 2014: Coastal ocean circulation studies. In Nettleship, D. N., Gordon, D. C., Lewis, C. F. M., Latremouille, M. P. (eds.): *Voyage of Discovery: Fifty Years of Marine Research at Canada's Bedford Institute of Oceanography* 17, 149–157. BIO-Oceans Association, Dartmouth.
- Stevenson, R. K., Hollings, P., Meng, X. W. & Hillaire-Marcel, C. 2008: Impact of melting of the Laurentide Ice Sheet on sediments from the upper continental slope off southeastern Canada: evidence from Sm–Nd isotopes. *Canadian Journal of Earth Sciences* 45, 1243–1252.
- St-Onge, G., Stoner, J. S. & Hillaire-Marcel, C. 2003: Holocene paleomagnetic records from the St. Lawrence Estuary, eastern Canada: centennial- to millennial-scale geomagnetic modulation of cosmogenic isotopes. *Earth and Planetary Science Letters* 209, 113–130.
- St-Onge, G., Mulder, T., Francus, P. & Long, B. 2007: Continuous Physical Properties of Cored Marine Sediments. *Developments in Marine Geology* 1, 63–98.

- St-Onge, G. & Lajeunesse, P. 2007: Flood-induced turbidites from northern Hudson Bay and western Hudson Strait: a two-pulse record of Lake Agassiz final outburst flood? *In* Lykousis, V., Sakellariou D. & Locat J. (eds.): *Submarine Mass Movements and Their Consequences*, 129-137, Springer.
- St-Onge, G., Lajeunesse, P., Duchesne, M. J. & Gagné, H. 2008: Identification and dating of a key Late Pleistocene stratigraphic unit in the St. Lawrence Estuary and Gulf (Eastern Canada). *Quaternary Science Reviews* 27, 2390–2400.
- St-Onge, G. & Long, B. F. 2009: CAT-scan analysis of sedimentary sequences: An ultrahigh-resolution paleoclimatic tool. *Engineering Geology* 103, 127–133.
- St-Onge, G., Duchesne, M. J. & Lajeunesse, P. 2011: Marine geology of the St. Lawrence Estuary. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* 14, 012003.
- Stoner, J. S. & St-Onge, G. 2007: Chapter Three Magnetic Stratigraphy in Paleooceanography: Reversals, Excursions, Paleointensity, and Secular Variation. *Developments in Marine Geology* 1, 99–138.
- Stuut, J.-B. W., Temmesfeld, F. & De Deckker, P. 2014: A 550 ka record of aeolian activity near North West Cape, Australia: inferences from grain-size distributions and bulk chemistry of SE Indian Ocean deep-sea sediments. *Quaternary Science Reviews*, 83–94.
- Syvitski, J. P. M. & Praeg, D. B. 1989: Quaternary Sedimentation in the St. Lawrence Estuary and Adjoining Areas, Eastern Canada: An Overview Based on High-Resolution Seismo-Stratigraphy. *Géographie physique et Quaternaire* 43, 291–310.
- Tang, C. L. & Bennett A. S. 1981: *Physical oceanographic observations in the northwestern Gulf of St. Lawrence*. Data series BI-D-810–6, Bedford Institute of Oceanography, Dartmouth, 127 pp.
- Trites, R. W. 1972: The Gulf of St. Lawrence from a pollution point of view. *In* *Marine Pollution and Sea Life*, 59-62. FishingNews Books, London.
- Van den Boogaart, K. G. & Tolosana-Delgado, R. 2008: “Compositions”: a unified R package to analyze compositional data. *Computers & Geosciences* 34, 320–338.

- Von Eynatten, H., Barceló-Vidal, C. & Pawlowsky-Glahn, V. 2003: Composition and discrimination of sandstones: a statistical evaluation of different analytical methods. *Journal of Sedimentary Research* 73, 47–57.
- Von Eynatten, H., Tolosana-Delgado, R. & Karius, V. 2012: Sediment generation in modern glacial settings: Grain-size and source-rock control on sediment composition. *Sedimentary Geology* 280, 80–92.
- Von Eynatten, H., Tolosana-Delgado, R., Karius, V., Bachmann, K. & Caracciolo, L. 2016: Sediment generation in humid Mediterranean setting: Grain-size and source-rock control on sediment geochemistry and mineralogy (Sila Massif, Calabria). *Sedimentary Geology* 336, 68–80.
- Walker, M. J., Berkelhammer, M., Björck, S., Cwynar, L. C., Fisher, D. A., Long, A. J., ... & Weiss, H. 2012: Formal subdivision of the Holocene Series/Epoch: a Discussion Paper by a Working Group of INTIMATE (Integration of ice-core, marine and terrestrial records) and the Subcommittee on Quaternary Stratigraphy (International Commission on Stratigraphy). *Journal of Quaternary Science* 27, 649–659.
- Webb III, T., Anderson, K. H., Bartlein, P. J. & Webb, R. S. 1998: Late Quaternary climate change in Eastern North America: A comparison of pollen-derived estimates with climate model results. *Quaternary Science Reviews* 17, 587–606.
- Weltje, G. J. 1997: End-member modeling of compositional data: numerical-statistical algorithms for solving the explicit mixing problem. *Mathematical Geology* 29, 503–549.
- Young, R. A. 1993: *The Rietveld Method*, 308 pp. Chester.

CHAPITRE 2

Étude des concentrations en REEs et des compositions isotopiques en Nd et Sr obtenues sur des sédiments de surface de l'est du Canada : extraction du signal d'eau de mer et provenance détritique

2.1. RÉSUMÉ EN FRANÇAIS DU DEUXIÈME ARTICLE

Les compositions isotopiques en néodyme (exprimées comme unité d'épsilon, ϵNd) et en strontium (Sr) obtenues sur les phases détritiques et authigéniques (oxyhydroxides de fer et de manganèse) des sédiments marins, représentent de puissants traceurs pour évaluer sur différentes échelles de temps les changements au sein de l'origine des masses d'eau et l'évolution des apports continentaux. Cependant, compte tenu de la sensibilité du ϵNd de l'eau de mer face à la variabilité des apports continentaux, l'utilisation de ce traceur paleoceanographique dans les environnements estuariens et dans les milieux marins côtiers doit être testée. Dans cette étude, les concentrations en éléments de terres rares (REEs) et les compositions isotopiques en Nd et Sr obtenues à partir d'échantillons d'eau de mer et sur les phases authigéniques et détritiques des sédiments de surface recueillis dans l'estuaire et le golfe du Saint-Laurent et sur le plateau continental canadien sont présentées. Les valeurs ϵNd authigéniques obtenues sur l'ensemble de la colonne d'eau sont très peu radiogéniques, enregistrant des données variant de -18.9 ± 0.35 à -21.7 ± 0.35 , alors que celles obtenues sur la fraction authigénique des sédiments sont comprises entre -16.12 ± 0.18

et -27.18 ± 0.23 . Les concentrations en REEs et les compositions isotopiques en Nd obtenues sur la phase authigénique attestent que les processus de scavenging et le rejet de sel au cours de la formation de la glace de mer influencent fortement la distribution verticale des REE tout au long de la colonne d'eau dans l'EGSL. Nous suggérons que le signal ϵNd authigénique obtenu dans l'EGSL représente principalement la signature ϵNd détritique très peu radiogénique des continents avoisinants, provenant notamment de l'érosion des roches métamorphiques du bouclier canadien sur la Côte-Nord. Les profils de distribution des REEs, les signatures ϵNd détritiques et les compositions isotopiques $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ détritiques permettent de discriminer les différentes sources continentales délivrant des sédiments dans l'EGSL. En effet, les sédiments provenant du golfe du Saint-Laurent et du plateau continental sont caractérisés par une signature ϵNd allant de -14.3 ± 0.13 à -16.0 ± 0.23 , une signature $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ variant de 0.7271 ± 0.00001 à 0.7148 ± 0.00002 , des faibles ratios La/Yb et Gd/Yb, semblables aux roches Paléozoïque issues de la chaîne des Appalaches sur la Côte-Sud. Les sédiments provenant du chenal Laurentien et Esquiman ont un fort ratio La/Yb et Gd/Yb, une signature ϵNd variant entre -18.7 ± 0.12 et -21.8 ± 0.12 , un ratio $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ compris entre 0.7207 ± 0.00002 et 0.7261 ± 0.00001 , caractérisant ainsi les sédiments provenant de la province de Grenville. Enfin, les sédiments de surface issus du plateau du Labrador sont principalement originaire de la baie d'Hudson et de la baie de Baffin, avec un ratio $\epsilon\text{Nd} = -28.7 \pm 0.17$, une composition isotopique $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.7306 \pm 0.00002$, et des forts ratios La/Yb et Gd/Yb. Dans l'ensemble, nos résultats suggèrent que les isotopes radiogéniques représentent des traceurs robustes pour comprendre l'évolution des conditions d'altération continentale dans l'EGSL au cours du temps.

Cet article intitulé « *REEs and Nd-Sr isotope compositions of surface sediments from eastern Canada: Extraction of seawater signatures and detrital provenance* » a été

écrit par moi-même avec la supervision de mon directeur Jean-Carlos Montero-Serrano (UQAR-ISMER), de mon co-directeur Guillaume St-Onge (UQAR-ISMER), et d'André Poirier (GEOTOP). Ce dernier et Mathieu Babin (ISMER-UQAR) ont également apporté leur aide pour les analyses de spectrométrie de masse (ICP-MS et MC-ICP-MS). L'article a été soumis le 14 septembre 2017 dans l'édition spéciale « Biogeochemical reactors » du journal *Marine Chemistry*.

Les résultats obtenus dans cet article ont été présentés sous la forme d'une présentation orale au workshop ARC-Train en février 2016 qui a eu lieu à Rimouski, au congrès annuel des étudiants du GEOTOP à Montreal en mars 2016, et lors de la rencontre annuelle ArcTrain en Alberta en septembre 2016. De plus, ces travaux ont été présentés sous forme d'une affiche lors de la 12^{ème} édition du congrès « International conference on paleoceanography » à Utrecht au Pays-bas.

2.2. INTRODUCTION

The elemental and isotope geochemistry signatures of continent-derived particles are primarily related to the composition of the source rocks, which have different geological ages and petrographic signatures. Consequently, rare earth elements (REEs) as well as the radiogenic isotope compositions of neodymium (Nd) and strontium (Sr) from seawater and marine sediments have been used to decipher: (1) variations in detrital particle provenance (e.g., Frank 2002; Bayon *et al.* 2004; Haley *et al.* 2008b; Meyer *et al.* 2011; Révillon *et al.* 2011; Bataille and Bowen 2012; Fagel *et al.* 2014), (2) changes in sediment propagation and ocean-current pathways (e.g., Goldstein and Jacobsen 1988; Tachikawa *et al.* 1999a; Ingri *et al.* 2000 ; Frank 2002; Ehlert *et al.* 2011), and (3) changes in water mass provenance (Piepgras and Jacobsen 1992; Frank

2002; Jeandel *et al.* 2013; Lambelet *et al.* 2016; Filippova *et al.* 2017) at different time scales.

Among the REEs, Nd isotopes ($^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratio) are a sensitive tracer for water mass mixing given a Nd seawater residence time on the order of 500–1000 years (Tachikawa *et al.* 2003) and the distinct Nd isotope composition of the major water masses involved (e.g., Frank 2002; Goldstein and Hemming 2003; Jeandel *et al.* 2007; Lacan *et al.* 2012). The Nd isotope composition is expressed as $\epsilon\text{Nd}=[(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{Sample}}/(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{CHUR}} - 1] \times 10,000$, where CHUR stands for chondritic uniform reservoir and represents the present-day average Earth value $(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{CHUR}} = 0.512638$ (Jacobsen and Wasserburg 1980). Seawater displays regional ϵNd signatures derived primarily from continental weathering, erosion, and particle-seawater interactions (e.g., Frank, 2002; Jeandel *et al.* 2007). Therefore, the lateral and vertical exchange of water with distinct isotope compositions causes changes in seawater ϵNd assuming no significant changes in local Nd isotope boundary exchange processes or local sources (Jeandel *et al.* 2007; Wilson *et al.* 2013). It is possible to estimate the deep-water Nd isotope signature in seawater by analyzing the authigenic fraction from marine sediments, such as ferromanganese (Fe-Mn) oxyhydroxide coatings (e.g., Piotrowski *et al.* 2004; Bayon *et al.* 2004; Gutjahr *et al.* 2007). The Nd isotope signatures from authigenic iron (Fe) and manganese (Mn) coatings directly reflect the composition of seawater because dissolved trace elements are incorporated by co-precipitation process during early burial in the top few centimeters of sediments (e.g., Bayon *et al.* 2004; Gutjahr *et al.* 2007). Under oxic to suboxic conditions, strontium is also incorporated into Fe–Mn oxyhydroxide coatings within the uppermost few centimeters of the seafloor (Haley *et al.* 2004). Sr has long oceanic residence times (2.5 Ma) in the water column (Hodell *et al.* 1990) compared to the mixing rate of the oceans (500–1000 years; Tachikawa *et al.* 2003). Consequently, the Sr isotope ratio of seawater has changed but is globally homogeneous at any given

time (current value of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.7091$; Palmer and Elderfield 1985; Veizer 1989; Henderson *et al.* 1994) and the authigenic Sr isotope composition obtained on Fe–Mn oxyhydroxide coatings can confirm a seawater signal. Likewise, Sr is very mobile during chemical weathering and can be easily removed from the continental source region (Edmond 1992; Blum and Erel 1997). Consequently, variations in the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio of detrital sediments have been shown to be a powerful tool to identify changes in continental weathering regimes on different time scales (e.g., Frank 2002; Rhodes *et al.* 2002; Meyer *et al.* 2011). Therefore, the combined use of ϵNd versus $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios on detrital sediment may help not only to investigate changes in weathering regimes but also sediment provenance over time (e.g., Meyer *et al.* 2011; Asahara *et al.* 2012; Molina-Kescher *et al.* 2014).

The Estuary and Gulf of St. Lawrence (EGSL) in eastern Canada is a transitional environment between the St. Lawrence River and the Northwest Atlantic Ocean (Figure 25). The deep-water masses characterizing the EGSL are the result of a mixture of varying proportions of cold, fresh, and oxygen-rich waters from the Labrador Current Water (LCW) and warm, salty, and oxygen-poor North Atlantic Central Water (NACW). Therefore, small changes in the proportions of the LCW and NACW may result in variations in the physicochemical properties of the Laurentian Channel bottom waters, such as a decrease in dissolved oxygen concentrations (e.g., Gilbert *et al.* 2005; Bourgault *et al.* 2012) and an increase in bottom water temperatures (Gilbert *et al.* 2007). In the eastern Canadian continental shelf, LCW ($\epsilon\text{Nd} \sim -15$ to -14 ; Lacan and Jeandel 2004; Lacan *et al.* 2012) and NACW ($\epsilon\text{Nd} \sim -11$ to -10 ; Spivack and Wasserburg 1988; Lacan *et al.* 2012) are clearly distinguishable by their ϵNd signatures (Figure 25). In this context, seawater Nd isotope signatures extracted from the authigenic Fe–Mn coatings of marine bottom sediment from the EGSL may provide valuable information on long-term changes in the proportions of LCW and NACW that

enter the Laurentian Channel by the continental shelf edge. However, because seawater ϵNd are particularly sensitive to changes in erosional inputs (e.g., Frank 2002; Goldstein and Hemming 2003) or sediment-bottom water interaction along marine continental margins (e.g., Lacan and Jeandel 2005; Lacan *et al.* 2012; Wilson *et al.* 2012), the use of this paleoceanographic tracer in estuarine and coastal marine environments remained to be tested.

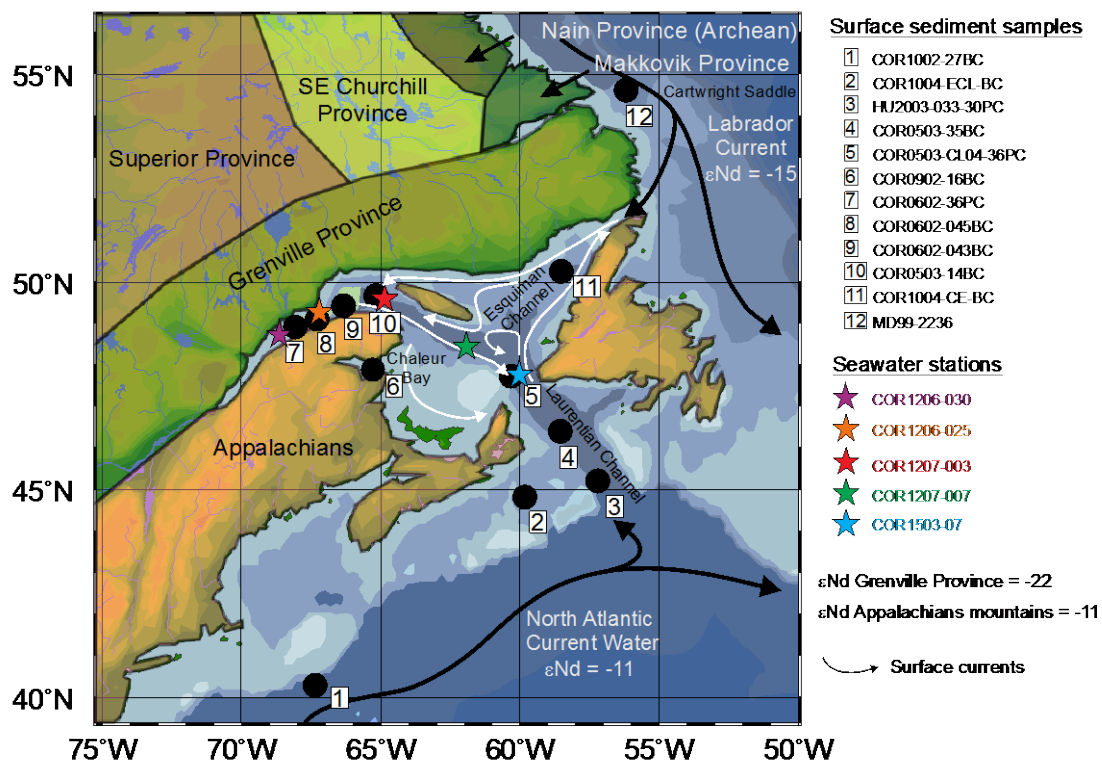


Figure 25. General map of the Estuary and Gulf of St. Lawrence representing the location of the different sediments in the core-tops and seawater stations studied herein. The continental geological provinces are illustrated according to Farmer *et al.* (2003) with the ϵNd signatures of Labrador Current Water ($\epsilon\text{Nd} = -15$; Lacan and Jeandel 2004; Lacan *et al.* 2012) and North Atlantic Current Water ($\epsilon\text{Nd} = -11$; Spivack and Wasserburg 1988; Lacan *et al.* 2012). A simplified model of sea surface circulation is schematized according to Galbraith *et al.* (2016).

In this context, we raised the question of whether the Nd isotope composition of bottom seawater in the EGSL could be reliably obtained from the bulk sediments in order to elucidate sources and bottom water mass mixing in this estuarine environment. To resolve this query, we investigated and compared the concentrations in rare earth elements (REEs) and the ϵNd and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ signatures from a set of seawater samples and authigenic (leached Fe-Mn oxyhydroxides) and detrital fractions of bulk sediment core-tops collected in the EGSL and continental shelf off southeastern Canada. To corroborate the reliability of our leaching method (Chen *et al.* 2012), we examine REE patterns and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios to assess the absence of detrital contributions to the leaching solutions and to support the seawater origin of the ϵNd signatures in the bulk sediment leachates. In addition, detrital ϵNd , $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, and REE records of surface sediments are used to identify different source areas and transport pathways of terrigenous material in eastern Canada.

2.3. ENVIRONMENTAL SETTING

2.3.1. REGIONAL MORPHOLOGY AND GEOLOGICAL SETTING

The EGSL bathymetry is profoundly marked by the Laurentian Channel, a U-shaped submarine valley resulting from Quaternary glacial erosion (Piper *et al.* 1990; St-Onge *et al.* 2011). This dominant topographic feature (250–500 m deep) extends from the eastern Canadian continental shelf to the mouth of the Saguenay Fjord near Tadoussac (e.g., St-Onge *et al.* 2011). Two other U-shaped channels are also well defined in the northeast Gulf: the Anticosti and Esquiman channels. Moreover, surface sediments in the EGSL are characterized by fine-grained sediments (notably fine silts) in the deep central parts of the Laurentian Channel and by coarser-grained sediments

(gravels, sands and, in lesser proportions, fine silts) in the slopes and adjacent shelves (Loring and Nota 1973; St-Onge *et al.* 2003; Barletta *et al.* 2010; Pinet *et al.* 2011; Jaegle 2015).

Two main geological provinces characterize southeastern Canada: (1) the Canadian Shield in the northern part, typified by old silicate rocks (Paleo- to Mesoproterozoic granites and gneisses) from the Grenville and Makkovik provinces (Culshaw *et al.* 2000; Rivers *et al.* 2002; Farmer *et al.* 2003), (2) the Appalachian Province in the southern part, composed of Paleozoic sedimentary rocks (including shale, limestone, dolostone, and calcareous shale; Loring and Nota 1973). In this latter province, Paleozoic carbonate rocks crop out mainly on Anticosti Island and the western Newfoundland coast (Loring and Nota 1973; Ebbestad and Tapanila 2005).

Detrital sediments in the Gulf of St. Lawrence mainly derive from the Canadian Maritime provinces and western Newfoundland coast, with the Grenvillian metamorphic rocks of the Canadian Shield on the North Shore being a secondary source (Loring and Nota 1973; Farmer *et al.* 2003; Jaegle 2015; Casse *et al.* 2017). Conversely, in the lower St. Lawrence Estuary, detrital sediments are mainly supplied by the Canadian Shield Province (Jaegle 2015; Casse *et al.* 2017). Sedimentary inputs from the southern Labrador margin derive mainly from the Grenville and Makkovic provinces as well as Hudson Strait and Baffin Bay (Farmer *et al.* 2003).

2.3.2. HYDROLOGICAL SETTING

Circulation in the EGSL is estuarine, with a lower-salinity surface layer flowing seawards and saltier intermediate and deep layers flowing landwards (Koutitonsky and Bugden 1991): (1) A thin, seaward-flowing surface layer (down to 50 m) has a

temperature of 2–10°C, salinity of 25–32‰, and originates from the mixing of seawater with freshwater runoff from the Great Lakes, the St. Lawrence River, and the northern Quebec drainage system; (2) a cold (-1 to 2°C) and saline (31.5–33 ‰) intermediate layer (50–150 m), formed from the winter cooling of denser surface waters as tributary flow decreases and ice forms; and (3) a warmer (3–6°C) and saltier (34–35 ‰) landward-flowing bottom layer (> 150 m deep) that originates from the edge of the continental shelf through a mixture of cold, fresh, and oxygen-rich waters from the LCW and warm, salty, and oxygen-poor NACW. In this bottom layer, the mixing proportion between LCW and NACW varies on a decadal or secular time scale (e.g., Bugden 1991; Gilbert *et al.* 2005, 2007; Thibodeau *et al.* 2010; Sherwood *et al.* 2011). Indeed, Gilbert *et al.* (2005) suggest a change in the relative proportion of LCW and NACW in the water mass entering the Laurentian Channel from the 1930s to the 1980s. Based on instrument temperature and salinity measurements of the LCW and the NACW, these authors propose that the Laurentian Channel bottom waters were composed of a LCW/NACW mixture of approximately 72% and 28% in the 1930s compared to 53% and 47% in the 1980s, respectively.

Annual mean circulation in the EGSL is principally characterized by coastal currents with a dominant E–W flow such as the Gaspé Current, the Anticosti Gyre, and the inflowing West Newfoundland Current, which flows northward along the west coast of Newfoundland (Figure 25). These currents are characterized by a mean speed on the order of ~1 cm/s (Tang 1980). In the EGSL, one of the most striking features of near-surface circulation is the Gaspé Current, which is a buoyancy-driven coastal jet originating in the St. Lawrence Estuary (near Rimouski) and flowing seaward along the coast of the Gaspé Peninsula (Sheng 2001) to finally exit the gulf through the Cabot Strait. The tidal pulse from the Atlantic Ocean enters the Gulf of St. Lawrence from two directions, through the Cabot Strait and the Strait of Belle Isle. Water mass circulation through the Strait of Belle Isle is mainly characterized by a branch of the LC that flows

southwest along the Labrador coast into the Gulf of St. Lawrence (Figure 25). The Cabot Strait represents a direct connection between the EGSL and the Northwest Atlantic Ocean, where seawater masses passing through it are characterized by a mixing of the NACW and the LCW (Gilbert *et al.* 2005). It can be underlined that in addition to tidal pulse from the Atlantic Ocean, internal tides and waves can also be responsible for sediment remobilization in the EGSL (e.g., Normandeau *et al.* 2014).

2.3.3. SEAWATER AND SEDIMENT ϵNd AND $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ VARIATIONS IN EASTERN CANADA AND ADJACENT CONTINENTAL SHELVES

The LCW water (which combines waters from the West Greenland Current and from western Baffin Bay) is characterized today by low ϵNd with mean values ranging between -15 and -14 around the tail of the Grand Banks of Newfoundland (Lacan and Jeandel 2004; Lacan *et al.* 2012; Figure 25). Seawater from Baffin Bay reveals very unradiogenic ϵNd values, dominated by Archean sources with $\epsilon\text{Nd} = -25$ (Stordal and Wasserburg 1986). Conversely, NACW waters (which originate in the temperate Northwest Atlantic) are characterized by higher ϵNd values of -11 to -10.5 (Spivack and Wasserburg 1988; Tachikawa *et al.* 1999b; Lacan *et al.* 2012; Figure 25).

In the eastern Canadian Shield, both glaciomarine sediments from the western basin of Hudson Strait and Baffin Bay have very low ϵNd signatures with values ranging between -28.1 to -28.9 and -23.1 to -27.2 , respectively (Piepgras and Wasseburg 1987; Farmer *et al.* 2003). The Precambrian crust of the North American Shield is also characterized by a very low ϵNd signature ($\epsilon\text{Nd} = -32$; Hollings *et al.* 2008; Innocent *et al.* 1997). Sediments originating from the Grenville Province have a low Nd isotope ratio ($\epsilon\text{Nd} = -22$; Farmer *et al.* 2003; Pratte *et al.* 2017; Figure 25) and a large distribution of the Sr isotope composition, with a $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio of 0.7094 – 0.7746

(Milot 2002; Charlier *et al.* 2015). The Appalachian Province in the southern part of the EGSL records a Panafrikan Nd isotope signature ($\epsilon\text{Nd} \approx -11$; Hollings *et al.* 2008; Figure 25) and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values of 0.7103–0.7633 (van Breemen and Dallmeyer 1984; Samson *et al.* 1995; Vinciguerra *et al.* 2016). Overall, as ϵNd and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ vary widely according to the different geological provinces present in eastern Canada, we can use sediment ϵNd and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ signatures to reconstruct sediment provenance changes in the EGSL.

2.4. MATERIAL AND METHODS

2.4.1. SAMPLES

A total of 12 core-top sediment samples were collected at different depths in the EGSL and adjacent continental shelves (Figure 25; Table 2) during several oceanographic missions on board the R/V Coriolis II (COR-05, -06, -09 and -10) and Marion Dufresne (MD99) as well as on the Canadian Coast Guard Ship Hudson (HU2003). The sampling was performed using a box core (0.5 m x 0.5 m x 0.5 m), gravity and piston core sampler wherein the uppermost 1 cm of sediment was recovered in order to collect only the sediment-water interface. These core-top sediments were found to represent modern time or at least the last decade/century in the case of the first centimeters are missing.

Table 2. Location of sediment samples with the corresponding seawater depth.

Names	Samples	Latitude (DD)	Longitude (DD)	Depth (m)
COR1004-ECL-BC	Sediment	44.8324	-59.8324	420
COR1002-27-BC	Sediment	40.2896	-67.3607	300
COR0503-35BC	Sediment	46.4089	-58.5610	367
COR1004-CE-BC	Sediment	50.2492	-58.5015	344
COR0503-14BC	Sediment	49.6800	-65.1503	275
COR0602-45-BC	Sediment	49.4245	-66.3230	330
COR0602-43-BC	Sediment	49.1198	-67.2798	330
MD99-2236	Sediment	54.6166	-56.1761	520
COR0902-16BC	Sediment	47.9055	-65.2676	69
HU2003-033-030PC	Sediment	45.2125	-57.2163	443
COR0602-36PC	Sediment	48.4086	-69.3244	322
COR0503-CL04-36PC	Sediment	48.4611	-62.7194	528

In order to calibrate the neodymium isotopic data derived from Fe-Mn oxyhydroxide coatings of sediment particles, 15 seawater samples from different depths were recovered along the axis of the Laurentian Channel, from its head to its mouth, during the cruises COR1206, COR1207, and COR1503 on board the R/V Coriolis II in the fall of 2012 and the summer of 2015 (Figure 25; Table 3). Seawater samples were collected with a rosette equipped with 12 Niskin-type sample bottles and several Seabird sensors (conductivity, temperature, pressure, oxygen). The collected seawater

samples were transferred into 20-L acid-cleaned LDPE-collapsible cubitainers and stored in a cold room.

Table 3. Location of seawater samples together with the hydrological parameters. The salinity, potential temperature, and potential density obtained from the five seawater stations (COR1503-07, COR1207-007, COR1207-003, COR1206-025, and COR1206-030) are indicated.

Names	Samples	Latitude (DD)	Longitude (DD)	Depth (m)	θ (°C)	Salinity (PSU)	Pot. Density (kg m^{-3})
COR-1206-030	Seawater	48.3987	-69.239	4	5.953	30.016	23.622
				65	1.293	32.392	25.931
				308	4.926	34.436	27.239
COR-1206-025	Seawater	48.6362	-68.635	4	8.06	28.26	21.978
				65	1.216	32.313	25.872
				308	5.057	34.499	27.274
COR-1207-003	Seawater	49.1835	-67.3517	3	8.437	29.136	22.612
				75	1.35	32.336	25.882
				308	5.319	34.612	27.333
COR-1207-007	Seawater	48.9695	-64.1403	5	6.775	30.441	23.858
				60	6.365	30.584	24.022
				276	5.367	34.556	27.283
COR1503-07R	Seawater	47.8784	-60.1748	10	5.906	30.803	24.295
				50	-0.262	31.934	25.882
				486	5.643	34.903	29.754

2.4.2. ANALYTICAL PROCEDURES

2.4.2.1. SEAWATER TREATMENT

All seawater samples were filtered using a 0.45 μm membrane (MilliPore Corp.) and then acidified to a pH of ~ 2 with suprapur 6M HCl, following GEOTRACES recommendations (van de Flierdt *et al.* 2012). An ammonia solution (25%, Merck Suprapur®) was next added to bring the pH back to 3.7 ± 0.4 . Next, the Nd isotope composition of seawater was analyzed following the analytical procedures outlined in

Shabani *et al.* (1992) and Jeandel *et al.* (1998). Briefly, seawater REEs were preconcentrated from seawater samples using a SEP-PAK Classic C18 cartridge loaded with a HDEHP/H2MEHP [di(2-ethyl)hydrogen-phosphate and 2-ethylhexyldihydrogen-phosphate] complexing agent. In order to destroy organic components, the pre-concentrated REEs were then treated with 4.5 mL of aqua regia for at least 24 h at 110°C and subsequently evaporated. Samples were re-dissolved in 2 mL 7M HNO₃, and the solutions were divided into two aliquots of 1 mL for REE concentration and Nd-Sr separation, respectively. In the aliquot for REE concentration analysis, 250 ng of Cd was added as an internal standard. After evaporation almost to dryness, the residue was dissolved in 1 mL of concentrated HNO₃ and subsequently diluted with Milli-Q water to a total volume of 5 mL. The aliquots for the Sr-Nd separation were evaporated to dryness and re-dissolved in 2 mL of 2.5 M HCl before ion exchange chemistry.

2.4.2.2. BULK SEDIMENT LEACHING

Seawater Nd and Sr isotope signatures from authigenic Fe-Mn coatings of the bulk sediment were extracted applying the leaching protocol of Chen *et al.* (2012). Briefly, 200 mg of dried and powdered sediment were rinsed three times with Milli-Q water. Next, Sr and Nd contained in the sediment oxyhydroxide fraction were leached for about 30 min in a single step using a dilute reducing and complexing solution consisting of 0.005M hydroxylamine hydrochloride (HH), 1.5% acetic acid, and 0.03M Na-EDTA, buffered to pH 4 with suprapur NaOH. A buffered acetic acid leach step was omitted since biogenic carbonates are negligible in all sediment samples (Casse *et al.* 2017). During treatment, the sediment samples were gently shaken to enhance the reaction. After centrifugation, the leach solution was decanted, evaporated, and re-dissolved in 2 mL of 2.5 M HCl. This last solution was divided into two aliquots of 1

mL, one for the REE concentration analyses and the other one for the Nd and Sr chromatographic extraction. In the aliquot for REE concentration analysis, 250 ng of Cd is added as an internal standard. After evaporation almost to dryness, the residue is re-dissolved in 1 mL of concentrated HNO_3 and subsequently diluted with Milli-Q water to a total volume of 5 mL.

2.4.2.3. BULK SEDIMENT DIGESTION (DETRITAL FRACTION)

In order to assess the different sources of the detrital particles, the previously leached sediments were leached again for about 24 h with a stronger leaching solution (0.05 M HH) to ensure complete removal of residual Fe-Mn oxyhydroxides. Approximately 200 mg of powder sediment samples were weighed into 100 mL microwave PTFE vessels. Next, a mixture of concentrated $\text{HNO}_3/\text{HF}/\text{HClO}_4$ (1:6:1 mL; Optima™ grade) was added to break down aluminosilicates. Samples were run in a microwave for 10 min at 175°C and 30 min at 220°C. Samples were left to cool and transferred to 30 ml Savillex® PFA Teflon® beakers. To minimize sample loss by adsorption onto the microwave vessels, the interior of each vial was rinsed with about 2 mL of HNO_3 . Beakers were heated at 120°C to reduce solution volume to incipient desiccation. Subsequently, 1 mL of concentrated HNO_3 and 4 mL of concentrated H_2O_2 (Optima™ grade) were added to remove remaining organic matter from the solution. Samples were dried once more at 120°C and re-dissolved in 3 mL of 6M HCl. This solution was again dried at 120°C. Samples were finally re-dissolved in 2.2 mL of 2.5M HCl. The solution was divided into two aliquots of 1 mL, one for the REE concentration analyses and the other one for the Nd and Sr chromatographic extraction. In the aliquot for REE concentration analysis, 250 ng of Cd is added as an internal standard. After

evaporation almost to dryness, the residue is re-dissolved in 1 mL of concentrated HNO₃ and subsequently diluted with Milli-Q water to a total volume of 5 mL.

2.4.2.4. COLUMN CHEMISTRY: SR AND ND SEPARATION

Sr and Nd are separated from other elements applying a single-step ion chromatographic separation (Li *et al.* 2014). Briefly, solutions obtained from previous steps (seawater, leaching, and detrital fraction) were centrifuged at 5000 rpm for 8 min. Then, 1 mL of the supernatant solution was passed through a two-layered mixed resin column (70 mm length, 6 mm diameter) with the upper layer containing 1.5 mL of Biorad® AG50W-X12 (200–400 mesh) resin and the bottom layer containing 0.45 mL of Eichrom® LN Spec resin (100–150 µm). Before sample loading for separation of Sr–Nd from the sample matrix, the mixed resin column was pre-washed with 18 mL of 6 M HCl, 8 mL of 3 M HF, and 4 mL of H₂O in turn. After sample loading and rinsing four times with 0.5 mL of 2.5 M HCl, the column was washed with 13.5 mL of 2.5 M HCl. Most matrix elements (K, Ca, Na, Mg, Al, Fe, Mn, Ti) and Rb were removed during this step. Then, the Sr fraction was stripped with 5.5 mL of 2.5 M HCl. Some of the HREEs (Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) and Ba were then washed out with 3 mL of 2.5 M HCl. Next, Nd was then isolated from other REEs with 8 mL of 6 M HCl. Sr and Nd fractions were heated on a hotplate at 120°C to dryness and prepared for isotope measurements.

2.4.2.5. REE CONCENTRATIONS AND SR-ND ANALYSIS

REE concentrations are determined using an inductively coupled plasma-quadrupole mass spectrometer (ICP-QMS Agilent 7500c) at ISMER. Due to isobaric

interference, Eu concentrations are corrected for the residual presence of Ba-generating oxides at masses 151 and 153, and Gd concentrations, taking into account the influence of Pr oxides (about 2%). Procedural blanks always account for less than 1% of the lowest concentration measured in the samples. Analytical accuracy and precision are better than 5% for all REE, as checked by international standards and analysis of replicate samples. REE are normalized to Post Archaean Australian Shale (PAAS, Pourmand *et al.* 2012) in order to evaluate the REE patterns as given in Martin *et al.* (2010) and Du *et al.* (2016). Fractionation between light REE (LREE: La–Nd), medium REE (MREE: Sm–Dy), and heavy REE (HREE: Ho–Lu) was investigated using the following indices: HREE/LREE ratio $(\text{Tm} + \text{Yb} + \text{Lu}) / (\text{La} + \text{Ce} + \text{Pr} + \text{Nd})$ and $\text{MREE}^* (2[\text{Gd} + \text{Tb} + \text{Dy}] / [\text{HREE} + \text{LREE}])$. Additionally, we calculated the distribution of the Ce-anomaly $\text{Ce}/\text{Ce}^* [\text{Ce}/\text{Ce}^* = 2 * \text{Cen} / ((\text{La}_n + \text{Pr}_n))]$ to study dissolved/particulate interactions in seawater and especially for identifying lithogenic inputs (Elderfield, 1988; Tachikawa *et al.*, 1999b). The vertical distribution of Nd and LREE–HREE concentrations through the seawater column has been examined to investigate the main seawater process controlling their distribution in the EGSL.

Sr isotope ratios ($^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) were measured in dynamic mode on a Thermo Scientific Triton Plus™ multicollector thermal ionization mass spectrometer (TIMS) at GEOTOP (Montreal, Canada). Sr samples were loaded and analyzed on a single Re center filament. The mass bias is corrected using a $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$ ratio of 0.1194, assuming exponential fractionation behavior. Repeated analyses of the NIST-987 standard yield values of $0.71026 (\pm 0.00001, 2\sigma \text{ reproducibility})$. This mean value compares well to its certified value of 0.710248 ± 0.000010 (Weis *et al.*, 2006). The total procedural blanks for Sr was less than 0.5 ng, which is considered negligible compared to the sample yields (>100 ng).

Neodymium isotope ratios ($^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$) are analyzed on a Nu Instruments Multi-Collector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer (MC-ICP-MS), also at GEOTOP. The mass-bias correction is performed by normalizing $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ to 0.7219 and applying an exponential-fractionation correction. The long-term precision of this instrument is ensured by analyses of the JNdi-1 standard ($^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.512114 \pm 0.000010$; $n=13$). The results are normalized to the accepted $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ of 0.512115 for the JNdi-1 standard (Tanaka *et al.* 2000). $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ isotope ratios are expressed as follows: $\epsilon\text{Nd} = ([(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{sample}} / (^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{CHUR}}] - 1) \times 10000$ (CHUR: Chondritic Uniform Reservoir; Jacobsen and Wasserburg 1980). External reproducibility (2σ) of repeated JNdi-1 standard measurements is between 0.3 and 0.6 ϵNd units. The blank has an internal ^{144}Nd signal of 0.2 V compared to 3 V for the other samples, which represent only 7% of the global sample intensity. Overall, the total procedural blanks are negligible compared to Nd extracted from seawater, leachates, and detrital sediments.

All analytical data presented are available in the annexes (Annexs 3 to 4).

2.5. RESULTS

2.5.1. SEAWATER PHYSICAL PROPERTIES

Potential temperature, salinity, and potential density results from five seawater stations (COR1503-07, COR1207-007, COR1207-003, COR1206-025, COR1206-030) are illustrated in Figure 26. The salinity versus potential temperature (Figure 26A) and salinity versus potential density (Figure 26B) allow the identification of similar water masses at the five stations. In the surface layer, the five stations have low salinity (28.2–31.5 psu), high temperature (3–9°C), and low potential density (21.9–25.5‰). The

intermediate layer has a salinity of 31.5–33.0 psu, a cold temperature of -1.0 – 2.5°C , and a potential density of 25.5 – 26.5 kg/m^3 . The deep layer records the highest salinity (34.0 – 35.0 psu), a high temperature (4.0 – 6.7°C), and a high potential density (27.0 – 29.8 kg/m^3).

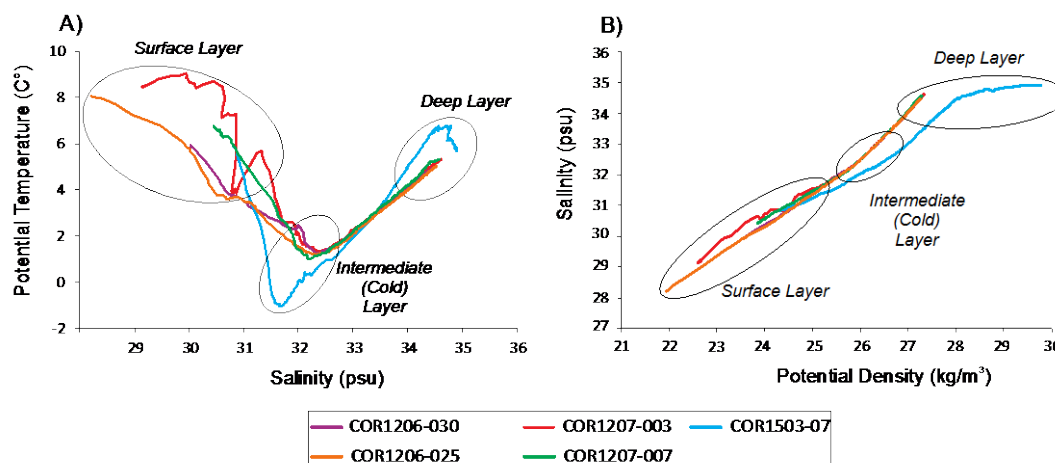


Figure 26. (A) Salinity versus potential temperature and (B) Salinity versus potential density obtained from the five seawater stations (COR1503-07, COR1207-007, COR1207-003, COR1206-025, and COR1206-030).

2.5.2. RARE EARTH ELEMENT CONCENTRATIONS

Nd concentrations from seawater, leached bulk sediment, and detrital samples analyzed range from 1.0 to 6.7 pmol/kg (Figure 27A), 4.6 to 235.4 ng/g , and 1.24 to $2.64 \text{ }\mu\text{g/g}$, respectively (Annexe 3). All the REE concentrations are presented in annexe 3. All the seawater stations show a decrease in Nd concentrations from the surface to the deeper layer (Figure 27A). Nd concentrations for seawater stations COR1207-003, COR1206-025, and COR1206-030 decrease from 2.1 to 0.4 pmol/kg , 3.9 to 1.3 pmol/kg , and 1.4 to 0.3 pmol/kg , respectively. Nd concentrations from station

COR1207-007 present the largest decrease, from 6.7 pmol/kg for the upper layer to 2.3 pmol/kg for the deeper layer. Seawater station COR1503-07 (the one closest to the mouth) records a lower decrease in Nd concentrations with data of 1.0 to 0.4 pmol/kg. PAAS-normalized REE patterns of most seawater samples are quite similar and have a negative cerium anomaly (Figure 28A), which is a similar pattern to other published seawater REE patterns (e.g., Piepgras and Jacobsen 1992; Lacan and Jeandel 2001; Jeandel *et al.* 2013; Grenier *et al.* 2013; Tostevin *et al.* 2016; Filippova *et al.* 2017). The negative cerium anomaly is generally more pronounced for the deeper seawater samples compared to the surface and intermediate depths, although this anomaly is less pronounced for stations COR1206-025 (305 m) and COR1207-007 (60 m). For stations closest to the lower estuary (COR1207-003, COR1206-030, and COR1206-025), the Ce/Ce* ratio increases from 0.08 to 0.16, from 0.16 to 0.18, and from 0.31 to 0.92 between the surface and the deeper layer, respectively (Figure 27B). For the stations closest to the mouth (COR1503-07 and COR1207-007), the Ce/Ce* ratio decreases continuously from the surface to the bottom, with values dropping from 0.36 to 0.17 and from 0.71 to 0.61, respectively. As a whole, the LREE/HREE ratio follows the same trend as the Ce/Ce* ratio. The seawater station from the gulf (COR1503-07) has a heavy versus light REE enrichment, with LREE/HREE of < 0.4 throughout the water column (Figure 27C). Seawater stations COR1206-030 and COR1206-025 from the estuary have many variations in the LREE/HREE ratio. In seawater station COR1206-030, the LREE/HREE increases from 1.4 in the surface layer to 2.3 in the intermediate layer, but decreases to 0.2 in the deeper layer. Similarly, the LREE/HREE ratio from seawater station COR1206-025 increases from 0.7 in the surface layer to 3.2 in the intermediate layer, to finally decrease to 1.0 in the bottom. Station COR1207-007 follows the same trend, with the LREE/HREE increasing from 0.8 to 1.7 in the intermediate layer, and decreasing in the deeper layer to reach 0.4. Only station COR1207-003 increases continuously from 0.6 to 1.6 from the surface to the bottom.

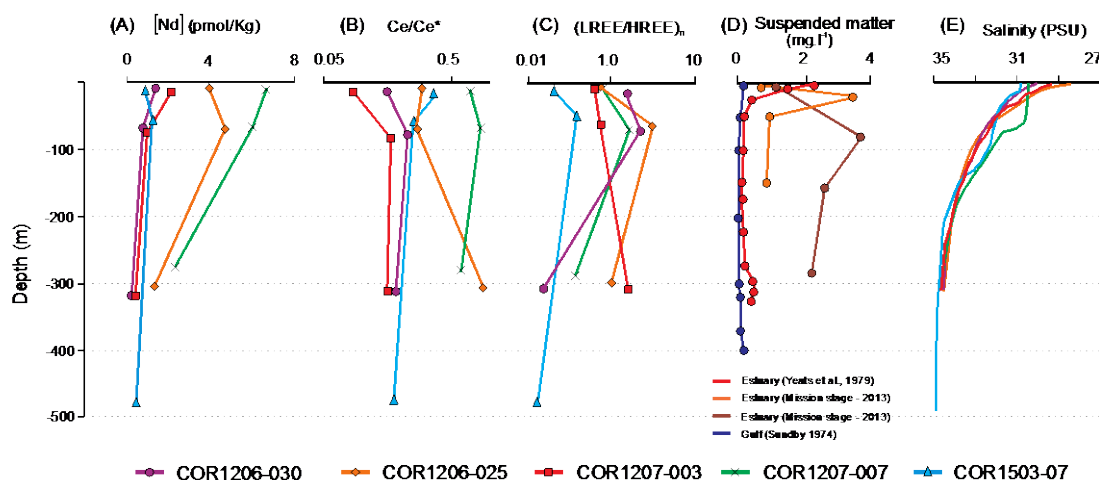


Figure 27. Distribution of (A) Nd concentrations, (B) Ce/Ce^* ($Ce/Ce^* = 2[Ce]_n / ([La]_n + [Pr]_n)$), and (C) LREE/HREE ratio obtained from the five seawater stations. (D) Vertical distribution of suspended particulate matter from the Gulf (station 39; Sundby, 1974) and Estuary of St. Lawrence (station 38 from Yeats et al., 1979; stations F1 and EM4 from Neumeier, personal communication 2017). (E) Vertical distribution of the salinity obtained from the five seawater stations.

PAAS-normalized REE of bulk sediment leachates reveal an “MREE bulge” type pattern, with an MREE enrichment compared to the HREE and LREE and no negative Ce anomalies (Figure 28B). This MREE bulge enrichment is more pronounced on the sediment sample from Chaleur Bay (COR0902-16BC). PAAS-normalized REE patterns of the detrital sediment samples are characterized by slight MREE enrichment over LREE and progressive HREE depletion (Figure 28C). Detrital REE signatures reveal a slight enrichment in LREE and MREE over HREE evidenced by the La/Yb and Gd/Yb ratios. Sediments from the Labrador Shelf (MD9922-36) have the highest LREE and MREE enrichment (La/Yb = 1.77, Gd/Yb = 1.46). Sediments from the Laurentian and Esquiman Channel have higher La/Yb ratios (~1.23 to 1.53) than sediments from the shelf (La/Yb ~0.95 to 1.19). Similarly, the Gd/Yb ratio is higher for sediments close to

the North Shore (from 1.23 to 1.39) compared to sediments from the South Shore and south of the continental shelf ($Gd/Yb \sim 1.01\text{--}1.16$).

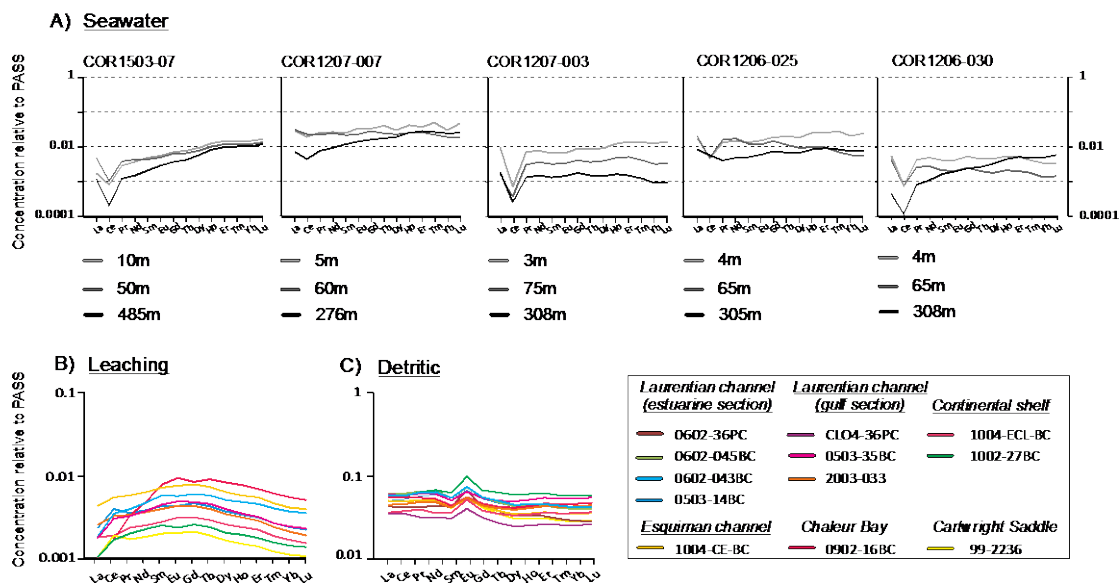


Figure 28. (A) REE patterns normalized to PAAS at the different depths of the five stations. (B) REE patterns normalized to PAAS for the leachate sediment samples. (C) REE patterns normalized to PAAS for the detrital sediment samples.

2.5.3. STRONTIUM ISOTOPE SIGNATURES

$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values obtained on seawater samples range between 0.70915 and 0.70937 (Annexe 4), which is characteristic of present-day seawater mass (0.709211 ± 37 ; Elderfields 1986; Winter *et al.* 1997). The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values obtained from bulk-sediment leachates range between 0.70975 and 0.70870 (average 0.70922). The detrital sediment samples reveal higher $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values, ranging between 0.71475 and 0.73062 (average $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.72349$).

2.5.4. NEODYMIUM ISOTOPE SIGNATURES

The ϵNd values obtained on seawater mass are unradiogenic, ranging between -18.9 ± 0.35 and -21.7 ± 0.35 (Annexe 4; Figure 29). There are no significant differences between the ϵNd values of seawater stations collected in autumn (COR1207-007, COR1207-003, COR1206-025, COR1206-030) compared to the one taken in summer (COR1503-07), with an average of $\epsilon\text{Nd} = -19.40 \pm 0.51$ and $\epsilon\text{Nd} = -20.24 \pm 0.53$, respectively. The vertical distribution of ϵNd seawater values from the COR1206-030 and COR1503-07 stations shows a slight decrease from -18.88 and -19.77 for the upper layers to -20.86 and -20.50 in the deep layer, respectively. Conversely, the ϵNd from seawater station COR1207-003 increases slightly from -21.69 to -20.10 between the surface and bottom layers. The ϵNd values for station COR1206-025 are almost homogeneous throughout the water column, with very similar values between the surface ($\epsilon\text{Nd} = -18.41$) and the bottom ($\epsilon\text{Nd} = -18.23$). The only ϵNd value obtained for station COR1207-007 is slightly more radiogenic ($\epsilon\text{Nd} = -17.27$) than those of other stations.

The ϵNd values from bulk sediment leachates range between -16.12 ± 0.18 (Chaleur Bay) and -27.18 ± 0.23 (southern Labrador Shelf) (Annexe 4; Figure 30A). Leached samples from the lower estuary have unradiogenic ϵNd signatures with values ranging between -19.27 ± 0.43 and -21.02 ± 0.31 , with a mean value of -19.54 ± 0.24 . Samples from the mouth and continental shelves record slightly more radiogenic ϵNd values ranging between -16.12 ± 0.18 and -19.35 ± 0.19 (average -17.95 ± 0.36). ϵNd obtained on the detrital sediment samples range between -14.30 ± 0.13 (Chaleur Bay) and -28.72 ± 0.17 (southern Labrador Shelf), with a mean value of -18.69 ± 0.16 (Figure 30B). ϵNd signatures from the estuary range between -18.71 ± 0.12 and -21.83 ± 0.12 , with a mean value of -20.41 ± 0.14 . Detrital ϵNd from the mouth and the continental shelves are more radiogenic, with values ranging from -14.29 ± 0.13 to -

15.96 ± 0.23 (average -15.20 ± 0.17). We can note that a good correlation is observed between the ϵNd values obtained on detritic sediment samples and authigenic sediment samples (Figure 31).

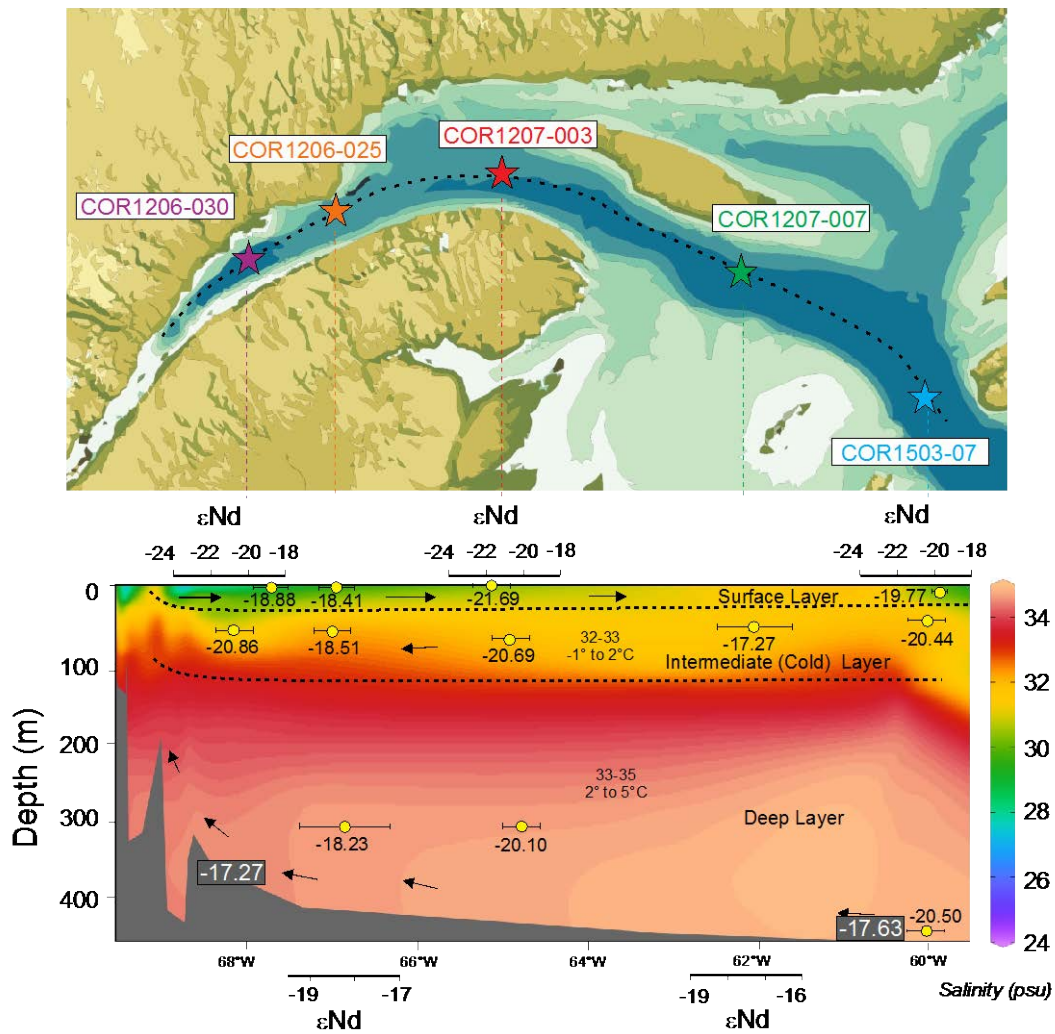


Figure 29. Vertical profiles of ϵNd values at the five seawater stations along a W-E salinity transect from the EGSL.

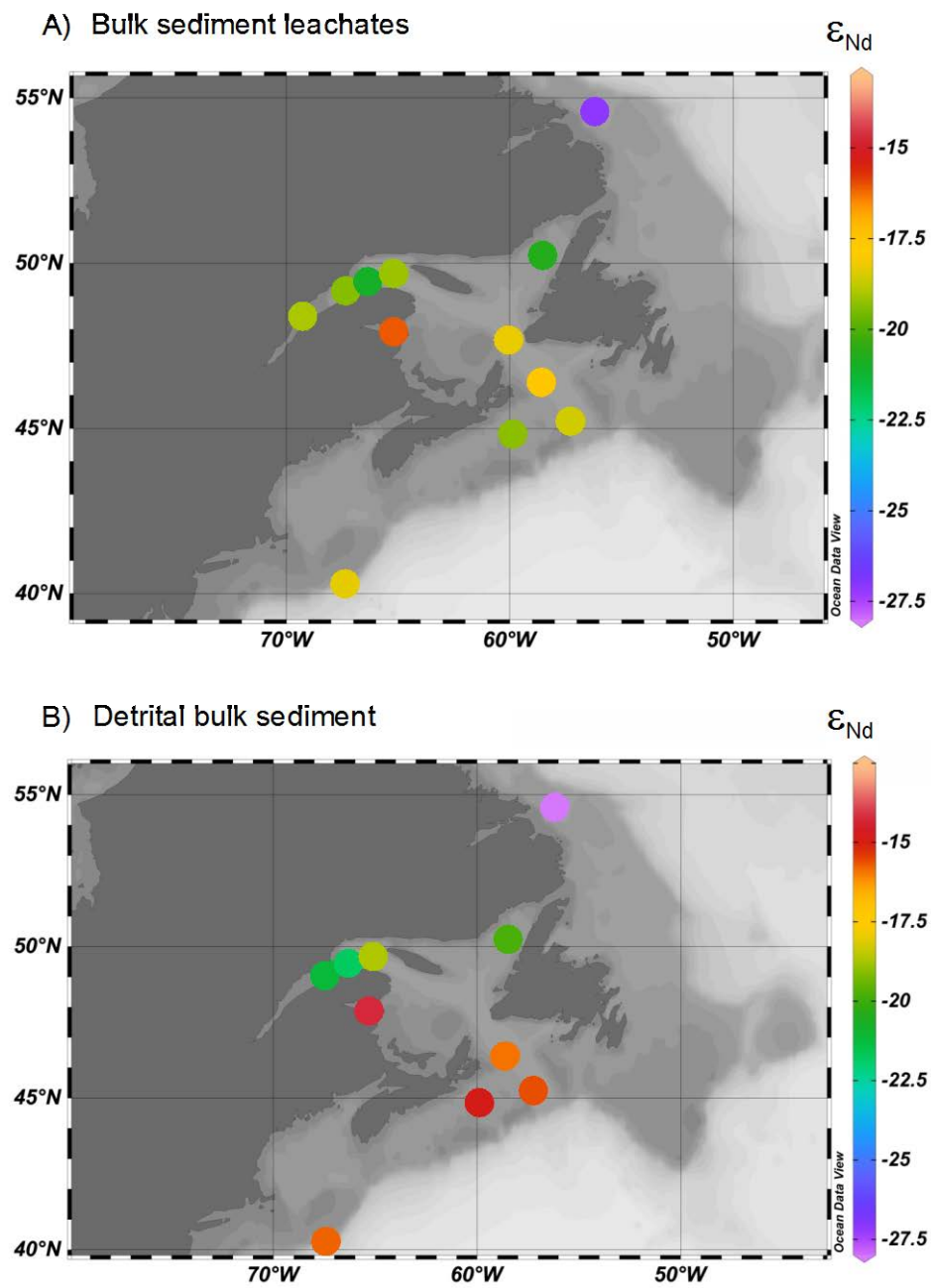


Figure 30. Spatial distribution of ϵ_{Nd} obtained in the (A) leachate surface sediments and (B) detrital surface sediments.

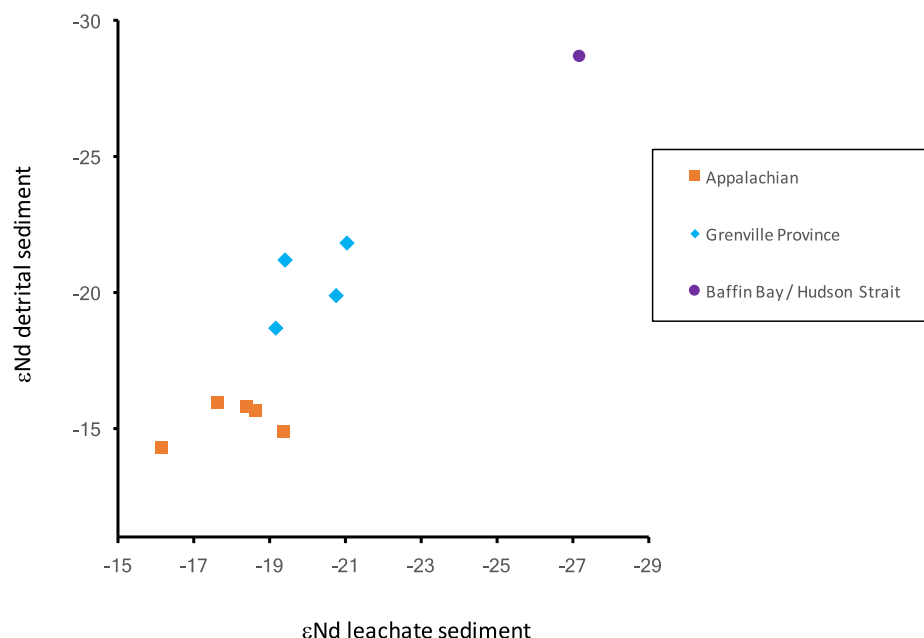


Figure 31. ϵNd detritic vs ϵNd obtained on leachate sediment. The Appalachian area is composed by the surface sediments obtained on the cores COR0902-16BC, COR0503-CL03-35BC, 2003-033-030PC, COR1004-ECL-BC and COR1002-27B. The Grenville Province area is composed by the surface sediments obtained on the cores COR0503HONOI-14BC, COR1004-CE-BC, COR-0602-043-BC and COR0602-045BC. The Baffin Bay area is defined by the sediment sample MD99-2236.

2.6. DISCUSSION

PAAS-normalized REE patterns and Nd-Sr isotope variations observed in our seawater, bulk sediment leachates, and detrital samples are discussed in terms of changes in local water sources, particle scavenging, continental input, and sediment provenance.

2.6.1. RELIABLE EXTRACTION OF THE SEAWATER SIGNAL: SEAWATER VERSUS BULK SEDIMENT LEACHATES

Due to the high detrital influence in estuarine and coastal marine environments, the Nd isotope composition of local seawater can deviate from that of a true seawater signal. Therefore, prior to interpreting Nd isotope signatures of bulk sediment leachates from the EGSL in terms of sources and mixing of water masses, an evaluation of the reliability of this extraction method is crucial. We therefore compared the REEs and Nd-Sr isotope signature extract of bulk sediment leachates to the signatures of the overlying water column and of the detrital fraction in order to evaluate the reliability of bulk sediment leachates as recorders of bottom-water Nd isotope composition.

2.6.1.1. VERTICAL DISTRIBUTION OF REES THROUGHOUT THE SEAWATER COLUMN

The REE patterns of most of our seawater samples show a negative Ce-anomaly together with slight enrichment of heavy REE (Figure 28A). Such a pattern is consistent with oceanic REE trends (e.g., Piepgras and Jacobsen 1992), characterized by poor Ce solubility due to its specific redox properties and its oxidative state (IV) compared to the other trivalent REEs (Jeandel *et al.* 2013).

For seawater stations COR1503-07 and COR1207-007 (gulf stations), the Ce/Ce* ratio decreases from the surface to the bottom, reflecting a typical seawater trend (Figure 27B). Ce/Ce* ratios from the seawater stations from the lower estuary (COR1206-025, COR1207-003, COR1206-030) increase from the surface to the bottom, probably due to particles settling down through the water column (Figure 27D).

This assumption is supported by the larger amount of suspended particulate matter (SPM) in the lower estuary compare to the gulf (Figure 27D). Moreover, because REEs have a relatively gradual decrease in ionic size with increasing atomic number, several chemistry processes (such as adsorption or scavenging) can cause fractioning between LREE and HREE (Elderfield *et al.* 1988; Lacan and Jeandel 2004; Jeandel *et al.* 2013; Garcia-Solsona *et al.* 2014). The HREEs form stronger complexes with ligands like CO₃²⁻ or OH⁻ in solution (Bau and Möller 1992) compared to the LREEs, which are less soluble in seawater and are preferentially adsorbed at particle surfaces in adsorption reactions (Elderfield 1990). The relatively light enrichment in HREE of our seawater samples suggests that the EGSL water column is influenced by higher lithogenic inputs. Only seawater stations COR1503-07 and COR1207-007 (which are the closest to the mouth) have Ce/Ce* and LREE/HREE ratios characteristic of seawater trends (Figure 27B-C). For the two seawater stations near the lower estuary (COR1206-025 and COR1206-030), the LREE/HREE ratio varies widely through the water column, reflecting greater fractionation between REEs due to higher particle contents in the estuarine area (Figure 27A, D). Indeed, increasing SPM concentrations from the gulf toward the estuary have been noted in the surface layer (Sundby 1974). This observation is in agreement with previous studies on shallow environments that suggest that seawater REE patterns in these areas display relatively flat patterns and strong interactions with suspended particulate matter (Jeandel *et al.* 2013; Wu *et al.* 2015).

The decrease in Nd concentrations throughout the water column is well correlated with the evolution of suspended particle contents in the EGSL (Figure 27A, D). Significant riverine influence can be readily observed in the surface water from the estuary and gulf in the form of decreased salinity (Figure 26; Figure 27E). Many factors (e.g. tidal and non-tidal circulation, basin geology, bathymetry, flocculation, size and specific gravity of particles, organic productivity, wind, and seasonal climate variability) can control SPM distribution (D'anglejan and Smith 1973) in the EGSL,

thus accounting for the high variability in distribution in the different estuary stations (38, F1, EM4; Figure 27D). Both the high Nd and SPM concentrations (0.10 to 2.9 mg/L; Sundby 1974) in the St. Lawrence Estuary are linked to the high riverine discharge. According to Sundy (1974), the highest SPM concentrations in the gulf are associated with water that flows seaward from the estuary along the shore of the Gaspé Peninsula (Figure 25). Similarly, Figure 27A reveals that the nearest seawater station to the Gaspé Peninsula (COR1207-007) records the highest Nd concentrations, probably due to the proximity with the Gaspé current which is the predominant surface current in the EGSL (Sheng 2001; Casse *et al.* 2017). Low SPM concentrations occur in the intermediate layer (0.05–0.1 mg/L; Sundby 1974) and bottom layer (0.1–0.4 mg/L; Sundby 1974). This decrease is well correlated with low Nd concentrations through the intermediate and deeper layers, with the lowest concentrations near the bottom. These low SPM concentrations are related to seawater entering from the Atlantic Ocean into the Gulf of St. Lawrence through the Cabot Strait. Overall, because of the open ocean seawater origin, there is lower variability in the SPM concentrations in the intermediate and bottom waters of the EGSL compared to the surface water. Therefore, we hypothesize that the deep-water Nd depletion is principally caused by the adsorption of LREEs into suspended matter. Indeed, suspended matter plays a key role in the scavenging of particle-reactive elements (Tachikawa *et al.* 1999b). Throughout the water column, suspended matter adsorbs dissolved REEs, and then these suspensions are removed from the water column to be assimilated into large sinking aggregates. The strong relationship between the vertical distribution of Nd and SPM concentrations suggests that scavenging processes control the behavior of REE elements in the EGSL. The hypothesis of setting the dissolved Nd into organic particles can be excluded because the contribution from biological production of the total suspended material in the EGSL is low, representing only a small fraction of the total (D'anglejan and Smith 1973; Sundby 1974; Barth *et al.* 1998). Indeed, the total SPM is 60% to more than 90%

inorganic by weight (essentially composed of illites and chlorites), with a mean particle size of 5–7 μm (D'anglejan and Smith 1973).

2.6.1.2. DISTRIBUTION OF REES IN LEACHATE BULK SEDIMENT SAMPLES

The PAAS-normalized REE plot of the bulk sediment leachates shows significant MREE enrichment (Figure 28B), which is not evident for the seawater (Figure 28A) and detrital sediment samples (Figure 28C). This MREE enrichment, essentially similar to marine pore water REE patterns, is probably due to the reduction of particulate Fe^{3+} oxides, which preferentially release incorporated MREE under reducing conditions (e.g., Haley *et al.* 2004; Martin *et al.* 2010; Molina-Kescher *et al.* 2014, and references therein). Alternatively, we cannot rule out that other sedimentary processes such as riverine input of oxide sediment coatings or remineralization of organic matter (Bayon *et al.* 2004; Freslon *et al.* 2014) could account for this MREE bulge. In estuarine and coastal marine environments, Nd signals are more variable due to Nd input from local river sources, which may well include preformed signals from riverine-based metal oxide sediment coatings (Bayon *et al.* 2004; Kraft *et al.* 2013). These riverine oxide sediment coatings also show MREE bulges (Bayon *et al.* 2004). However, given that the present-day seawater in the EGSL shows no MREE enrichment, it is more likely that the MREE bulge in the bulk sediment leachates does not result from riverine input to seawater. Furthermore, although this enrichment could also be caused by the dissolution of phosphates, such as authigenic apatite (Hannigan and Sholkovitz 2001), in this case we must reject this possibility because apatite appears to be negligible in surface sediment samples from the main rivers that feed the EGSL, as suggested by its absence in the bulk sediment XRD diffractograms (Jaegle 2015; Casse *et al.* 2017). Likewise, the remineralization of organic compounds in marine sediments could also

explain (at least partly) the REE distribution in pore waters (Bayon *et al.* 2014). However, since we do not use the specific reagents that target the organic fraction (e.g., Bayon *et al.* 2014; Freslon *et al.* 2014), we cannot consider their contribution to sediment leachate Nd. Moreover, even if the organic matter presents a typical MREE ‘bulge’ profile, the dissolution of organic compounds during the leaching processes also releases LREE, leading to a REE shape pattern 10 time more LREE-enriched (Freslon *et al.* 2014) than our sediment leachates. As our sediment leachates are not characterized by a similar LREE enrichment, we proposed that sedimentary organic matter is not a significant source of the MREE enrichment in our samples.

2.6.1.3. DISSOLVED-PARTICULATE INTERACTIONS OF REES

In the HREE/LREE - MREE* crossplots (Figure 31), most of our seawater samples and bulk sediment leachates plot along the mixing line (authigenic-pore water array) between the most MREE-enriched leachates (Gutjahr *et al.* 2010) and the most HREE-enriched oxic pore water (Haley *et al.* 2004). These results support the idea that authigenic Fe–Mn oxyhydroxide coatings dominate the Nd signal in our bulk sediment leachates. On the other hand, REE data from detrital sediments fall in the detrital zone (Figure 31). Here, all our detrital sediment samples are characteristic of continental crustal materials similar to PAAS end-members. Some surface and subsurface seawater samples (COR1207-003-3m, COR1207-003-75m, COR1207-003-308m, COR1206-030-4m, COR1206-030-65, COR1207-007-5m, COR1207-007-60m, COR1206-025-4m, COR1206-025-65m, and COR1206-025-305m) are also close to this detrital zone. Because the stations of these seawater samples are close to the continental margin, we suppose that boundary-exchange processes could disturb the initial seawater signal (e.g., Wilson *et al.* 2003). Moreover, most of these seawater stations are close to the surface

(< 100 m depth), which is consistent with a higher SPM content in the seawater (Figure 27D). On the other hand, the closest seawater station to Cabot Strait (COR1503-07) recorded the highest HREE/LREE ratio, probably due to the influence of more oceanic water masses, which are less laden with suspended particulate matter. Most of the deepest seawater stations (COR1503-07-485m, COR1206-030-308m, and COR1207-007-276m) also have a higher HREE/LREE ratio, which is characteristic of conventional seawater behavior.

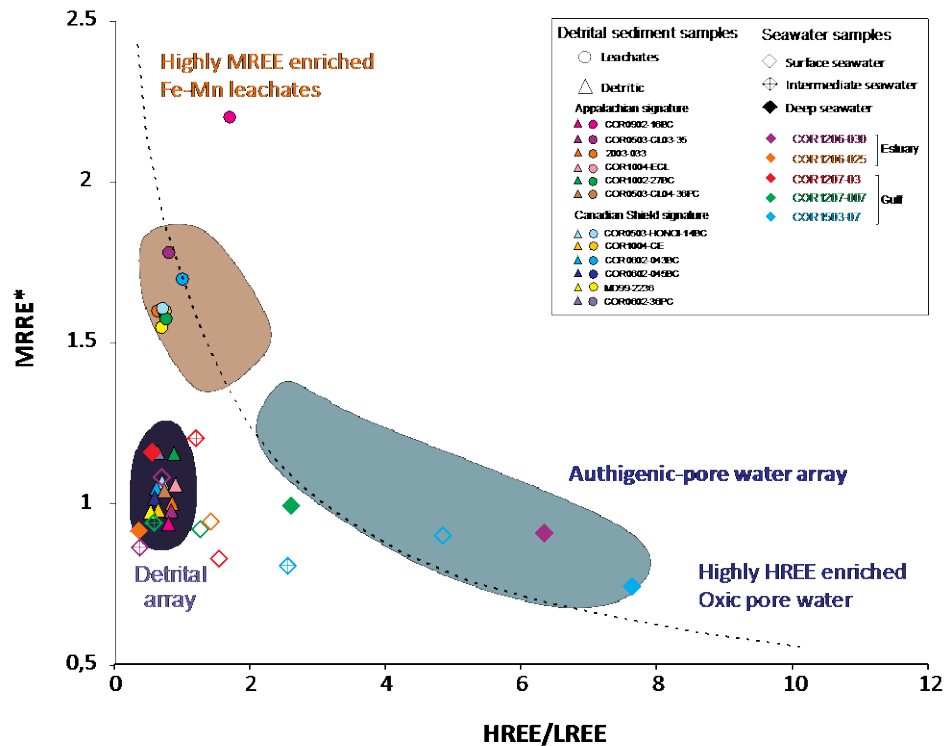


Figure 32. Comparison of HREE/LREE vs. MREE* crossplots (Du *et al.* 2016) obtained from seawater samples, and authigenic and detrital sediment samples. A mixing line between the most HREE-enriched oxidic pore waters (Haley *et al.* 2004) and the most MREE-enriched leachates (Gutjahr *et al.* 2010) reflects the “authigenic-pore water array” (dashed line).

2.6.1.4. STRONTIUM AND NEODYMIUM ISOTOPE SIGNATURES

The 2.4 Myr residence time of Sr in seawater is long compared to the mixing time of the oceans (500–1000 years; Tachikawa *et al.* 2003), causing a globally uniform $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio of seawater and modern marine carbonates ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} \sim 0.70918$; Palmer and Elderfield 1985; Veizer 1989; Henderson *et al.* 1994) over timescales of ~ 50 ka, even in relatively enclosed ocean basins (Winter *et al.* 1997). Consequently, both the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values of modern seawater and leachate sediment in the EGSL ($\sim 0.70924 \pm 0.00005$) are close to the global seawater value. This observation is especially relevant in the EGSL, where biogenic sources of carbonates are negligible (less than 1%; Jaegle 2015; Casse *et al.* 2017) and detrital sediments typically have highly elevated $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values (0.71475 to 0.73062).

The CTD profile of seawater stations from the Laurentian Channel shows three distinctive water mass layers (Figure 26), with a seawater surface layer characterized by low salinity and high temperature, a cold intermediate layer, and a warm and salty deep water layer (which represents mixing between the LCW and NACW). Despite this pronounced stratification, the vertical distribution of ϵNd from all seawater stations shows unradiogenic Nd isotope signatures in the entire water column (-18.9 ± 0.35 and -21.7 ± 0.35 ; Figure 29), implying that particle scavenging and downward transport processes within the water column play a significant role (Jeandel *et al.* 2007; Stichel *et al.* 2012, 2015; Van de Flierdt *et al.* 2016). Dissolved lanthanide concentrations are about 10 times higher in estuaries than in coastal seawater or open-ocean waters (Elderfield *et al.* 1990). This reflects intense scavenging of REE in estuarine environments (about 90%), which is usually explained by adsorption onto suspended detrital particles (Sholkovitz and Szymczak 2000; Freslon *et al.* 2014). Because water

depth in the EGSL is quite low (<500 m), we hypothesize that suspended particles settle quickly from the surface to the bottom and the Nd isotope fractionation remains the same throughout the water column. Consequently, the dissolved Nd isotope signatures in the EGSL are almost homogeneous from the surface to the bottom and depend on both the scavenging processes and the Nd inputs from the surrounding geological provinces (ϵNd Canadian Shield ~ -22 , ϵNd Appalachian ~ -11 ; Farmer *et al.* 2003; Hollings *et al.* 2008; Pratte *et al.* 2017). Moreover, the EGSL is considered a sub-arctic region, with air temperatures below zero celsius during the winter, allowing the formation of sea ice (Saucier 2003; de Vernal *et al.* 2011). Thus, brine rejection resulting from sea ice formation may play a significant role in the distribution of the homogeneous Nd isotope composition in EGSL seawater (Haley and Polyak 2013; Haley *et al.* 2008a). Indeed, the flow from the surface to the bottom of the substantially dense brines may homogenize the Nd isotope composition through the seawater column. According to Ivanov *et al.* (2004), dense water overflow off continental shelves (cascading) originating from cooling or salinization is one of the contributing processes of deep-shelf ocean material transfer. Similar observations have been reported by Porcelli *et al.* (2009) and Haley and Polyak (2013) in the Arctic Ocean.

As for the seawater samples, the authigenic ϵNd values obtained on bulk sediment leachates is unradiogenic, with values ranging between -16.12 ± 0.18 (Chaleur Bay) and -27.18 ± 0.23 (Labrador Shelf), with an average of -19.38 ± 0.30 (Figure 30A). These ϵNd values are very unradiogenic compared to the actual ϵNd values of LCW ($\epsilon\text{Nd} \sim -15$; Lacan and Jeandel 2004; Lacan *et al.* 2012) and NACW ($\epsilon\text{Nd} \sim -11$; Piepgras and Wasserburg 1987; Lacan *et al.* 2012). According to Frank (2002), one of the most important sources for the dissolved Nd budget of water masses is riverine input, although most of the dissolved Nd river load is precipitated to form oxyhydroxides in estuarine sediments (Goldstein and Jacobsen 1988; Elderfield *et al.* 1990; Ingri *et al.* 2000). The authigenic ϵNd signal in the EGSL therefore likely represents mainly the

unradiogenic ϵNd detrital signatures resulting from the erosion of the Grenvillian metamorphic rocks of the Canadian Shield ($\epsilon\text{Nd} \sim -22$; Farmer *et al.* 2003; Pratte *et al.* 2017) and, to a lesser extent, from the early Paleozoic sedimentary rocks of the Appalachian domain on the South Shore, Canadian Maritime Provinces, and western Newfoundland coast ($\epsilon\text{Nd} \sim -11$; Hollings *et al.* 2008). Indeed, taking into consideration the ϵNd values of the Grenville Province and Appalachian Province and using a conservative binary mixing, we can estimate that seawater ϵNd signatures in EGSL reflect a mixture of approximately 74% from the Canadian Shield and 26% from the Appalachian domain (Figure 32). These figures are in agreement with other estimates from EGSL sediments based on bulk mineralogical data (Jaegle 2015). However, we cannot rule out that the LCW/NACW ϵNd signatures are represented in our authigenic ϵNd signal. Given the high river discharges and detrital influence in the EGSL, we suggest that the LCW/NACW signal recorded in the EGSL bottom sediments is masked by the ϵNd signatures of continental river inputs. Consequently, Nd inputs from the EGSL to North Atlantic surface waters may thus imprinting an unradiogenic Nd isotopic composition to the Inner Labrador Current as well as the North Atlantic Current.

The ϵNd obtained from surface leached sediments closest to the North Shore (COR0602-043BC, COR1004-CE-BC, COR0503-HONOI-14BC, and COR0602-045BC) have a higher concentration of ϵNd ($\sim 83\%$) from the Grenville Province compared to sediments from the shelves (HU2003-033-30PC, COR0503-CL03-35BC, COR1004-ECL-BC, COR0902-16BC, and COR1002-27BC), which have higher amounts of ϵNd ($\sim 64\%$) from the Appalachian domain (Figure 32). Therefore, the authigenic ϵNd signal obtained in the EGSL cannot be used to track water mass provenance and mixing, but instead reflects the composition of the surrounding continental margins. Overall, these results suggest that Nd isotopes may further be used to understand changes in continental weathering regimes over time. Because the detrital

Nd isotopic composition presents a wider range of ϵNd values, it is used to discriminate the origin of sediment sources.

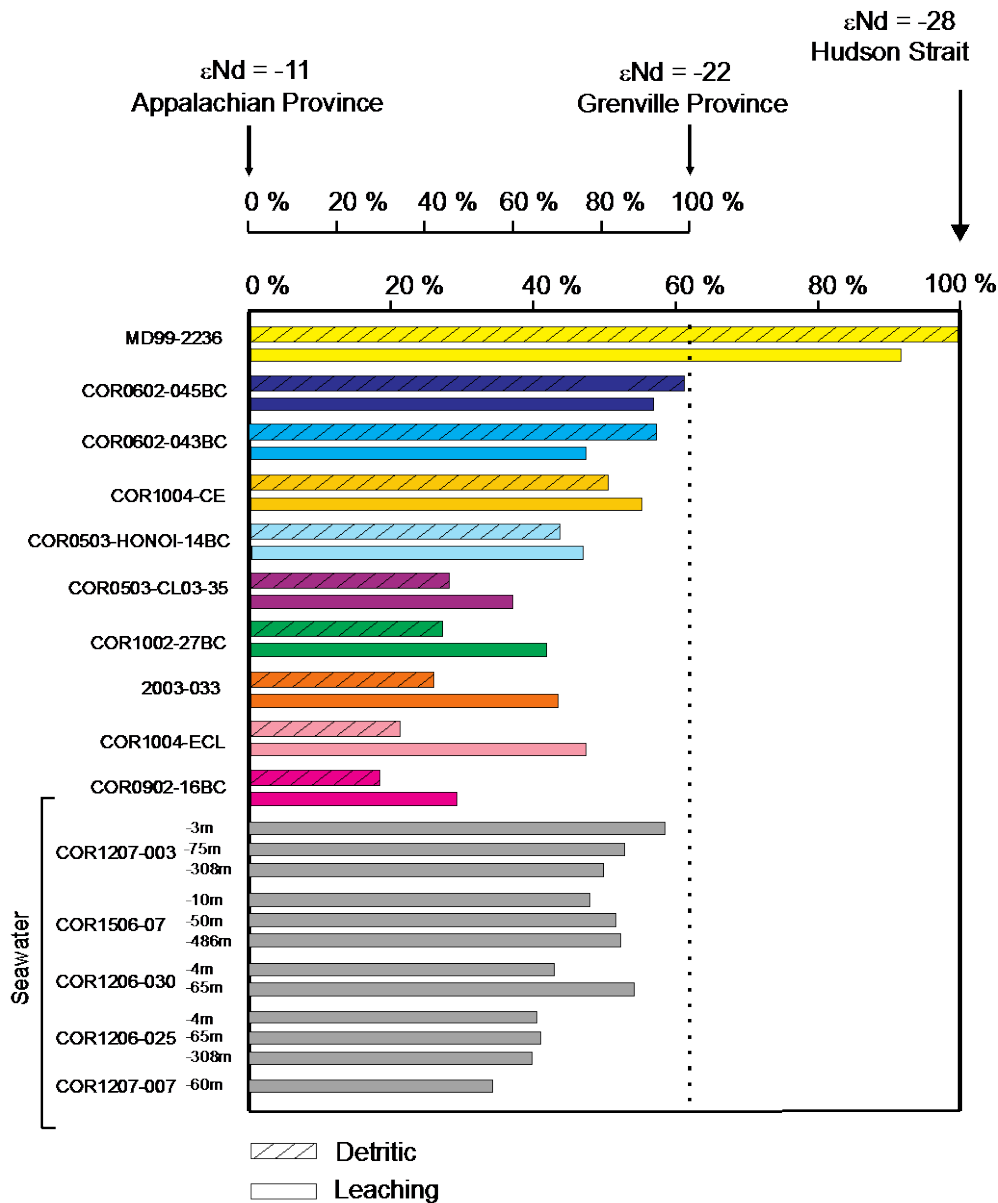


Figure 33. Relative contribution of Appalachian source vs. the North American Shield. The relative percentages were calculated with the Nd isotope composition from the North American Shield ($^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.51105$; Innocent *et al.* 1997) and

Appalachian sources ($^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.512045$; Fagel and Hilaire Marcel 2006) according to $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}(\% \text{Grenville-Prov}) = [((^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}_{\text{sample}}) - (0.512045 - 0.51105)) / (0.512045 - 0.51105)] * 100$.

2.6.2. SEDIMENT PROVENANCE

2.6.2.1. DETRITAL REE PATTERNS

PAAS-normalized REE patterns of detrital sediments can provide important clues on source-rock characteristics (e.g., Hoskin and Ireland 2000; Montero-Serrano *et al.* 2009; Armstrong-Altrin *et al.* 2013, 2016; Osborne *et al.* 2015). Indeed, higher LREE/HREE ratios, MREE enrichment (MREE/MREE*), and the occurrence of positive Eu anomalies (Figure 28C) are characteristic of sediments derived mainly from igneous/metamorphic sources (Bayon *et al.* 2015). According to Eade and Fahrig (1971) and Shaw *et al.* (1976, 1986), Canadian Shield composites are enriched in LREE relative to HREE. In contrast, sedimentary rocks from the Appalachians are less enriched in LRRE compared to HREE and have a low La/Yb ratio (e.g., Camiré *et al.* 1995; Berger 2001) (Figure 33). The positive Eu anomaly is generally attributed to europium's tendency to be incorporated preferentially into plagioclase (Weill and Drake 1973). Eu^{3+} is commonly reduced to Eu^{2+} during intracrustal partial melting and substitutes Ca^{2+} within plagioclase feldspar and carbonates (Weill and Drake 1973; Drake 1975), causing Eu^{2+} enrichment in continental rocks. In the present study, the high LREE/HREE ratios, MREE enrichment, and significant positive Eu anomalies are attributed to felsic source-rock characteristics. Indeed, sedimentary inputs in the EGSL derive mainly from the Canadian Shield on the North Shore (Loring and Nota 1973; Jaegle 2015; Casse *et al.* 2017), and are characterized by high plagioclase feldspar (32–65%), potassium feldspar (7–21%), and amphibole (1–7%) (Jaegle 2015). Thus, the high amount of plagioclase in the North Shore rocks could explain the higher Eu

concentrations in that mineral versus other REEs. Furthermore, the (La/Yb)_n and (Gd/Yb)_n ratios suggest that sediments from the Laurentian and Esquiman channels as well as the southern Labrador Shelf mainly originate from the Canadian Shield, whereas sediments from the continental shelf originate from the Appalachian Province (Figure 33C).

2.6.2.2. DETRITAL STRONTIUM AND NEODYMIUM ISOTOPE SIGNATURES

The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ signatures of detrital sediments from the EGSL are characterized by relatively radiogenic values ranging between 0.7148 ± 0.00002 and 0.7306 ± 0.00002 . These values are coherent with $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotope ratios from the Grenville Province (0.7094 to 0.7746; Millot 2002; Charlier *et al.* 2015) and the Appalachian Mountains (0.7103 to 0.7633; van Breemen and Dallmeyer 1984; Samson *et al.* 1995; Vinciguerra *et al.* 2016).

As the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values vary considerably on the adjacent continents, it is difficult to pinpoint sediment sources in the EGSL based only on Sr isotopes; therefore, we propose combining Sr and Nd isotopes to better track the origin of these sedimentary sources.

$\epsilon\text{Nd} - ^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios as well as $\epsilon\text{Nd} - \text{La/Yb}$ and $\text{La/Yb} - \text{Gd/Yb}$ of surface detrital sediments from the EGSL and off southeastern Canada are presented in Figure 33, together with data from (1) marine sediments from Baffin Bay, the western Hudson Strait, the southern Labrador Shelf, and the Gulf of St. Lawrence (Fagel *et al.* 1999; Farmer *et al.* 2003; Pratte *et al.* 2017) and (2) rocks cropping out in the Grenville and Appalachian Provinces (Whalen *et al.* 1996; Samson *et al.* 2000; Dickin 2000; Farmer *et al.* 2003). The diagrams reveal three distinctive sedimentary sources (end-members):

the Appalachian domain, Grenville Province, and the Hudson Strait/Baffin Bay. The surface sediment samples collected on the continental shelf and at Chaleur Bay have ϵNd values ranging between -14.3 and -16.0, a high $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio ranging between 0.7148 to 0.7271, a low La/Yb ratio ranging from 1.19 to 0.95, and a low Gd/Yb ratio of 1.16 to 1.01 (Figure 33A-C). Because they have an average value of $\epsilon\text{Nd} = -15.3 \pm 0.2$, it has been estimated that the Nd isotope composition of these samples is 61% characterized by Appalachian sources, and only 39% characterized by the Grenville Province (Figure 32). Farmer *et al.* (2003) identified a similar range of ϵNd signatures on deglacial sediments from the Gulf of St. Lawrence. Based on coastal current patterns in the EGSL (Galbraith *et al.* 2016), we suggest that the Appalachian sediments observed in these surface sediment samples are mainly transported via the Gaspé Current. This current has sufficient energy (21–42 cm/sec; Trites 1972; Couillard 1980) to transport Appalachian sediments from the South Shore and Canadian Maritime Provinces to the Gulf and then to the Canadian continental shelf through the Cabot Strait (Loring and Nota 1973; Dufour and Ouellet 2007). Indeed, the outward transport that comprises all the currents heading toward the ocean near Honguedo Strait averages $0.937 \text{ Sv} \pm 0.233$ in December and $0.460 \text{ Sv} \pm 0.086$ in June (Galbraith *et al.* 2016). According to Sheng (2001), this coastal current is separated into two branches past the tip of the Gaspé Peninsula: the south branch flows over the Magdalen Shelf and along the Canadian Maritime Provinces coast, whereas the north branch flows along the western edge of the Laurentian Channel. In this context, the south branch forms the main outflow of the gulf on the western side of Cabot Strait and may therefore supply sediments from the Canadian Maritime Provinces to the gulf and continental shelf off southeastern Canada.

Sediment samples from the Laurentian and Esquiman Channel reveal low ϵNd values (-18.7 to -21.8), high $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (0.7207 to 0.7261), and relatively high La/Yb and Gd/Yb ratios (1.53 to 1.23 and from 1.39 to 1.16, respectively; Figure 33A-C), which is

characteristic of the Canadian Shield source rocks (Farmer *et al.* 2003; Pratte *et al.* 2017). Indeed, most of the supply of unradiogenic Nd to the EGSL is provided by the erosion of the rocks cropping out on the Canadian Shield (Farmer *et al.* 2003). The overall Nd signature of the Canadian Shield is difficult to assess because these terranes are very complex and composite in age (1.8–3.8 Ga; Innocent *et al.* 1997). The Nd isotope ratio measured on terranes belonging to the Canadian Shield record unradiogenic ϵNd values of -35.9 to -22 (Revel *et al.* 1996; Innocent *et al.* 1997; Dickin 2000; Pratte *et al.* 2017). According to Figure 32, detrital sediments from the Laurentian and Esquiman Channel are characterized by a mixture comprising 86% from the Grenville Province and 14% from the Appalachian Mountains. The sediment samples from the Esquiman Channel have a higher $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (up to 0.7261) compared to sediment from the Laurentian Channel (Figure 33A), probably due to their proximity to the Hudson Strait. Indeed, a branch of the Labrador Current coming from southeast of the Hudson Strait flows southwest along the Labrador coast into the Gulf of St. Lawrence through the Strait of Belle Isle (Petrie and Anderson 1983). Because this current transports dissolved and particulate elements with a distinctive geochemical signature from the Hudson Strait and the Labrador continental margin (Lacan and Jeandel 2005), it can influence the geochemical signature of surface sediments in the Esquiman Channel.

Finally, sediment samples from the southern Labrador Shelf (Cartwright Saddle; MD99-2236) have an ϵNd value of -28.7, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ of 0.7306, a high La/Yb (~ 1.77), and a high Gd/Yb (~ 1.46) (Figure 33A-C). Such Nd and Sr isotope signature ranges are characteristic of the Hudson Strait and Baffin Bay sediments, which have a low ϵNd ratio (~ -28.1 to -28.9 and -23.1 to -27.2 , respectively) and high $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (0.722 to 0.726 and 0.726 to 0.736, respectively) (Farmer *et al.* 2003). These low ϵNd values may be associated with increased Nd input to this area by the Labrador Coastal Current, which ultimately delivers Nd eroded from the North American continent (Farmer *et al.* 2003;

Lambelet *et al.* 2016). Similar interpretations have been reported by Innocent *et al.* (1997) in a sediment core located along the Labrador Current trajectory in the eastern Labrador Rise (Orphan Knoll).

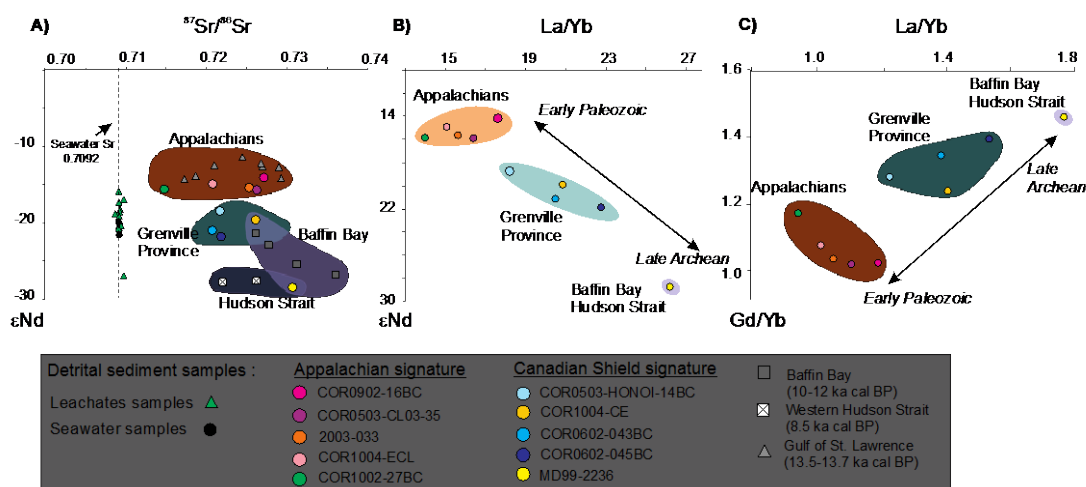


Figure 34. Comparison of detrital sediment sample sources with (A) ϵNd versus $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios (B) ϵNd versus La/Yb (C) La/Yb vs Gd/Yb .

2.7. SUMMARY AND CONCLUSION

We determined the Nd and Sr isotope concentrations and REE distributions at five seawater stations and on a set of surface marine sediments in the EGSL and continental shelf off southeastern Canada. Both the seawater stations (ϵNd ranging from -18.9 to -21.7) and the detrital leachate sediment (ϵNd ranging from -16.1 to -27.2) have an unradiogenic ϵNd signature. The HREE/LREE - MREE* crossplots, Ce/Ce^* ratio, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values (from 0.70918 to 0.70925) close to the global seawater value of modern seawater (~ 0.70923), and leachate sediment samples in the EGSL suggest that authigenic seawater signatures extracted from bulk sediment effectively record bottom

seawater signatures. However, we suggest that the authigenic ϵNd signal recorded in the EGSL results mainly from the erosion and weathering of the unradiogenic continental shield, notably from the Grenville Province on the Canadian Shield ($\epsilon\text{Nd} \sim -22$). Both the REE concentrations and Nd isotopes suggest that particle scavenging within the water column control the vertical distribution of REEs in the EGSL. Furthermore, seawater freezing leads to the formation of brines that also have a significant impact on the homogenization of REEs through the water column. By comparing leached and detrital core-top ϵNd signatures to those of bottom waters, we hypothesize that the LCW/NACW signal recorded in the EGSL bottom sediments is masked by the lithogenic ϵNd signatures derived from river inputs. Consequently, Nd isotope compositions extracted from bulk sediment leachates in the EGSL represents mainly unradiogenic ϵNd detrital signatures from the adjacent continents. Furthermore, the La/Yb and Gd/Yb ratios and the ϵNd and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotope signatures of detrital sediments allow the successful discrimination of sediment continental sources. Modern surface sediments from the continental shelf that have a ϵNd ranging from -14.3 to -16.0, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ranging from 0.7271 to 0.7148, and low La/Yb and Gd/Yb ratios mainly derive from the Appalachian domain, whereas surface sediments from the Laurentian-Esquiman channels ($\epsilon\text{Nd} = -18.7$ to -21.8 ; $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.7261$ to 0.7207 ; high La/Yb and Gd/Yb ratios) principally originate from the Grenville Province, and surface sediments from the southern Labrador Shelf ($\epsilon\text{Nd} = -28.7$; $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.7306$; high La/Yb-Gd/Yb ratios) derive from the Hudson Strait and Baffin Bay.

This work provides a basis for comparing down-core ϵNd , $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, La/Yb, and Gd/Yb signatures preserved in the Estuary and Gulf of St. Lawrence sedimentary records in order to reconstruct and document past variations in continental inputs and sediment dispersal related to climate changes, particularly during the last glacial cycle when sediment inputs would have been different from those of today due to the presence of the Laurentide Ice Sheet.

2.8. ACKNOWLEDGEMENTS

This research was funded by the FRQ-NT (*établissement de nouveaux chercheurs universitaires* to J.-C. Montero-Serrano), ISMER excellence scholarships (M. Casse) as well as by the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) through Discovery Grants to J.-C. Montero-Serrano and G. St-Onge. We thank the captain, crew, and scientists of the COR0503 and COR0602, COR0902, COR1002, and COR1004 campaigns on board the R/V Coriolis II. Finally, we thank Christine Laurin for reviewing the grammar.

2.9. REFERENCES

- Armstrong-Altrin, J.S., Nagarajan, R., Madhavaraju, J., Rosalez-Hoz, L., Lee, Y.I., Balam, V., Cruz-Martínez, A., & Avila-Ramírez, G. (2013). Geochemistry of the Jurassic and Upper Cretaceous shales from the Molango Region, Hidalgo, eastern Mexico: Implications for source-area weathering, provenance, and tectonic setting. *Comptes Rendus Geoscience*, 345(4), 185–202. doi:10.1016/j.crte.2013.03.004
- Armstrong-Altrin, J.S., Lee, Y.I., Kasper-Zubillaga, J.J., & Trejo-Ramírez, E. (2016). Mineralogy and geochemistry of sands along the Manzanillo and El Carrizal beach areas, southern Mexico: implications for palaeoweathering, provenance and tectonic setting: Geochemistry of Beach Sands from Southern Mexico. *Geological Journal*, 57, 1446–1461.
- Asahara, Y., Takeuchi, F., Nagashima, K., Harada, N., Yamamoto, K., Oguri, K., & Tadaï, O. (2012). Provenance of terrigenous detritus of the surface sediments in the Bering and Chukchi Seas as derived from Sr and Nd isotopes: Implications for recent climate change in the Arctic regions. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 61, 155–171. doi:10.1016/j.dsr2.2011.12.004
- Barletta, F., St-Onge, G., Stoner, J.S., Lajeunesse, P., & Locat, J. (2010). A high-resolution Holocene paleomagnetic secular variation and relative paleointensity stack from eastern Canada. *Earth and Planetary Science Letters*, 298(1), 162–174. doi:10.1016/j.epsl.2010.07.038
- Barth, J.A., Veizer, J., Mayer, B. (1998). Origin of particulate organic carbon in the upper St. Lawrence: isotopic constraints. *Earth and Planetary Science Letters*, 162(1), 111–121.
- Bataille, C.P., & Bowen, G.J. (2012). Mapping $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ variations in bedrock and water for large-scale provenance studies. *Chemical Geology*, 304, 39–52. doi:10.1016/j.chemgeo.2012.01.028
- Bau, M., & Möller, P. (1992). Rare earth element fractionation in metamorphogenic hydrothermal calcite, magnesite and siderite. *Mineralogy and Petrology*, 45(3-4), 231–246. doi:10.1007/BF01163114

- Bayon, G., German, C.R., Burton, K.W., Nesbitt, R.W., & Rogers, N. (2004). Sedimentary Fe–Mn oxyhydroxides as paleoceanographic archives and the role of aeolian flux in regulating oceanic dissolved REE. *Earth and Planetary Science Letters*, 224(3), 477–492. doi:10.1016/j.epsl.2004.05.033
- Bayon, G., Henderson, G.M., Etoubleau, J., Caprais, J.-C., Ruffine, L., Marsset, T., Dennielou, B., Cauquil, E., Voisset, M., & Sultan, N. (2015). U-Th isotope constraints on gas hydrate and pockmark dynamics at the Niger delta margin. *Marine Geology*, 370, 87–98. doi:10.1016/j.margeo.2015.10.012
- Berger, S., Cochrane, D., Simons, K., Savov, I. P., Ryan, J. G., & Peterson, V. L. (2001). Insights from rare earth elements into the genesis of the Buck Creek Complex and other Blue Ridge ultramafic bodies. *Southeastern Geology*, 40(3), 201.
- Blum, J.D., & Erel, Y. (1997). Rb Sr isotope systematics of a granitic soil chronosequence: The importance of biotite weathering. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(15), 3193–3204. doi:10.1016/S0016-7037(97)00148-8
- Bourgault, D., Cyr, F., Galbraith, P.S., & Pelletier, E. (2012). Relative importance of pelagic and sediment respiration in causing hypoxia in a deep estuary. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 117(C8).
- Bugden, G. L. (1991). Changes in the temperature-salinity characteristics of the deeper waters of the Gulf of St. Lawrence over the past several decades. *Can. Spec. Publ. Fish. Aquat. Sci.*, 113, 139-147.
- Camiré, G., La Flèche, M. R., & Jenner, G. A. (1995). Geochemistry of pre-Taconian mafic volcanism in the Humber Zone of the northern Appalachians, Québec, Canada. *Chemical Geology*, 119(1-4), 55–77.
- Casse, M., Montero-Serrano, J.-C., & St-Onge, G. (2017). Influence of the Laurentide Ice Sheet and relative sea-level changes on sediment dynamics in the Estuary and Gulf of St. Lawrence since the last deglaciation, *Boreas*. doi:10.1111/bor.12230
- Charlier, B., Namur, O., Bolle, O., Latypov, R., & Duchesne, J.-C. (2015). Fe–Ti–V–P ore deposits associated with Proterozoic massif-type anorthosites and related rocks. *Earth-Science Reviews*, 141, 56–81.

- Chen, T.-Y., Frank, M., Haley, B.A., Gutjahr, M., & Spielhagen, R.F. (2012). Variations of North Atlantic inflow to the central Arctic Ocean over the last 14 million years inferred from hafnium and neodymium isotopes, *Earth and Planetary Science Letters*, 353, 82–92. doi:10.1016/j.epsl.2012.08.012
- Couillard, D. (1980). Physico-chimie des eaux du Golfe et de l'Estuaire Saint-Laurent. *Canadian Water Resources Journal*, 5(4), 55–81. doi:10.4296/cwrj0504055
- Culshaw, N., Brown, T., Reynolds, P.H., & Ketchum, J.W. (2000). Kanairiktok shear zone: the boundary between the Paleoproterozoic Makkovik Province and the Archean Nain Province, Labrador, Canada. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 37(9), 1245–1257. doi:10.1139/e00-035
- D'Anglejan, B.F., & Smith, E.C. (1973). Distribution, transport, and composition of suspended matter in the St. Lawrence estuary. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 10(9), 1380–1396.
- De Vernal, A., St-Onge, G., & Gilbert, D. (2011). Oceanography and Quaternary geology of the St. Lawrence Estuary and the Saguenay Fjord. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 14(1), 012004. doi:10.1088/1755-1315/14/1/012004
- Dickin, A. P. (2000). Crustal formation in the Grenville Province: Nd-isotope evidence. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 37(2-3), 165–181.
- Drake, M. J. (1975). The oxidation state of europium as an indicator of oxygen fugacity. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 39(1), 55-64.
- Du, J., Haley, B. A., & Mix, A. C. (2016). Neodymium isotopes in authigenic phases, bottom waters and detrital sediments in the Gulf of Alaska and their implications for paleo-circulation reconstruction. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 193, 14–35.
- Dufour, R. & Ouellet, P. (2007). Estuary and Gulf of St. Lawrence Marine Ecosystem Overview and Assessment Report. *Canadian Technical Report of Fisheries and Aquatic Sciences*, 112 pp.

- Eade, K. E., & Fahrig, W. F. (1971). Geochemical evolutionary trends of Continental Plates-A preliminary study of the Canadian Shield. *Geol. Surv. Canada Bull.*, 179, 51pp.
- Ebbestad, J.O.R. & Tapanila, L. (2005). Non-predatory borings in *Phanerotrema* (Gastropoda), Early Silurian, Anticosti Island, Québec, Canada. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 221(3), 325–341. doi:10.1016/j.palaeo.2005.03.003
- Edmond, J.M. (1992). Himalayan Tectonics, Weathering Processes, and the Strontium Isotope Record in Marine Limestones. *Science*, 258, 1594–1597. doi:10.1126/science.258.5088.1594
- Ehlert, C., Frank, M., Haley, B.A., Böniger, U., De Deckker, P., & Gingele, F.X. (2011). Current transport versus continental inputs in the eastern Indian Ocean: Radiogenic isotope signatures of clay size sediments: radiogenic isotopes in ITF clay sediment. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 12(6). doi:10.1029/2011GC003544
- Elderfield, H. (1986). Strontium isotope stratigraphy. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 57(1), 71–90.
- Elderfield, H., Upstill-Goddard, R., & Sholkovitz, E. R. (1990). The rare earth elements in rivers, estuaries, and coastal seas and their significance to the composition of ocean waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54(4), 971–991.
- Elderfield, H., Whitfield, M., Burton, J. D., Bacon, M. P., & Liss, P. S. (1988). The oceanic chemistry of the rare-earth elements [and discussion]. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 325(1583), 105–126.
- Fagel, N., Innocent, C., Stevenson, R. K., & Hillaire-Marcel, C. (1999). Deep circulation changes in the Labrador Sea since the Last Glacial Maximum: New constraints from Sm-Nd data on sediments. *Paleoceanography*, 14(6), 777–788.

- Fagel, N., & Hillaire-Marcel, C. (2006). Glacial/interglacial instabilities of the Western Boundary Under Current during the last 365 kyr from Sm/Nd ratios of the sedimentary clay-size fractions at ODP site 646 (Labrador Sea). *Marine Geology*, 232(1), 87–99.
- Fagel, N., Not, C., Gueibe, J., Mattielli, N., & Bazhenova, E. (2014). Late Quaternary evolution of sediment provenances in the Central Arctic Ocean: mineral assemblage, trace element composition and Nd and Pb isotope fingerprints of detrital fraction from the Northern Mendeleev Ridge. *Quaternary Science Reviews*, 92, 140–154. doi:10.1016/j.quascirev.2013.12.011
- Farmer, G. L., Barber, D., & Andrews, J. (2003). Provenance of Late Quaternary ice-proximal sediments in the North Atlantic: Nd, Sr and Pb isotopic evidence. *Earth and Planetary Science Letters*, 209(1-2), 227–243.
- Filippova, A., Frank, M., Kienast, M., Rickli, J., Hathorne, E., Yashayaev, I.M., & Pahnke, K. (2017). Water mass circulation and weathering inputs in the Labrador Sea based on coupled Hf–Nd isotope compositions and rare earth element distributions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 199, 164–184. doi:10.1016/j.gca.2016.11.024
- Frank, M. (2002). Radiogenic isotopes: Tracers of past ocean circulation and erosional input. *Reviews of Geophysics*, 40(1).
- Freslon, N., Bayon, G., Toucanne, S., Bermell, S., Bollinger, C., Chéron, S., Etoubleau, J., Germain, Y., Khripounoff, A., Ponzevera, E., Rouget, M.-L. (2014). Rare earth elements and neodymium isotopes in sedimentary organic matter. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 140, 177–198. doi:10.1016/j.gca.2014.05.016
- Galbraith, P. S., Chasse, J., Caverhill, C., Nicot, P., Gilbert, D., Pettigrew, B., Lefavre, D., Brickman, D., Devine, L. & Lafleur, C. (2016). Physical Oceanographic Conditions in the Gulf of St. Lawrence in 2015. *DFO Canadian Science Advisory Secretariat Research Document 2016/056*, 90 pp.
- Garcia-Solsona, E., Jeandel, C., Labatut, M., Lacan, F., Vance, D., Chavagnac, V., & Pradoux, C. (2014). Rare earth elements and Nd isotopes tracing water mass mixing and particle-seawater interactions in the SE Atlantic. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 125, 351–372. doi:10.1016/j.gca.2013.10.009

- Gilbert, D., Sundby, B., Gobeil, C., Mucci, A., & Tremblay, G.-H. (2005). A seventy-two-year record of diminishing deep-water oxygen in the St. Lawrence estuary: The northwest Atlantic connection. *Limnology and Oceanography*, 50(5), 1654–1666.
- Gilbert, D., Chabot D., Archambault P., Rondeau B., & Hébert S. (2007). Appauvrissement en oxygène dans les eaux profondes du Saint-Laurent marin: causes possibles et impacts écologiques. *Le Naturaliste Canadien*, 131, 67–75.
- Goldstein, S. J., & Jacobsen, S. B. (1988). Rare earth elements in river waters. *Earth and Planetary Science Letters*, 89(1), 35–47.
- Goldstein, S. L., & Hemming, S. R. (2003). Long-lived isotopic tracers in oceanography, paleoceanography, and ice-sheet dynamics. *Treatise on Geochemistry*, 6(6), 453–489.
- Grenier, M., Jeandel, C., Lacan, F., Vance, D., Venchiarutti, C., Cros, A., & Cravatte, S. (2013). From the subtropics to the central equatorial Pacific Ocean: Neodymium isotopic composition and rare earth element concentration variations: Nd isotopic composition and REE variations. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 118(2), 592–618. doi:10.1029/2012JC008239
- Gutjahr, M., Frank, M., Stirling, C., Klemm, V., Vandeflieddt, T., & Halliday, A. (2007). Reliable extraction of a deepwater trace metal isotope signal from Fe–Mn oxyhydroxide coatings of marine sediments. *Chemical Geology*, 242(3), 351–370. doi:10.1016/j.chemgeo.2007.03.021
- Gutjahr, M., Hoogakker, B.A.A., Frank, M., & McCave, I.N. (2010). Changes in North Atlantic Deep Water strength and bottom water masses during Marine Isotope Stage 3 (45–35 ka BP). *Quaternary Science Reviews* 29(19), 2451–2461. doi:10.1016/j.quascirev.2010.02.024
- Haley, B.A., Frank, M., Spielhagen, R.F., & Eisenhauer, A. (2008a). Influence of brine formation on Arctic Ocean circulation over the past 15 million years. *Nature Geoscience* 1(1), 68–72. doi:10.1038/ngeo.2007.5

- Haley, B.A., Frank, M., Spielhagen, R.F., & Fietzke, J. (2008b). Radiogenic isotope record of Arctic Ocean circulation and weathering inputs of the past 15 million years. *Paleoceanography* 23(1). doi:10.1029/2007PA001486
- Haley, B.A., & Polyak, L., (2013). Pre-modern Arctic Ocean circulation from surface sediment neodymium isotopes: Deep Arctic circulation from Nd isotopes. *Geophysical Research Letters*, 40(5), 893–897. doi:10.1002/grl.50188.
- Haley, B. A., Klinkhammer, G. P., & McManus, J. (2004). Rare earth elements in pore waters of marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(6), 1265–1279.
- Hannigan, R. E., & Sholkovitz, E. R. (2001). The development of middle rare earth element enrichments in freshwaters: weathering of phosphate minerals. *Chemical Geology*, 175(3-4), 495–508.
- Henderson, G.M., Martel, D.J., O’Nions, R.K., Shackleton, N.J. (1994). Evolution of seawater $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ over the last 400 ka: the absence of glacial/interglacial cycles. *Earth and Planetary Science Letters*, 128(3-4), 643–651. doi:10.1016/0012-821X(94)90176-7.
- Hodell, D.A., Mead, G.A., & Mueller, P.A. (1990). Variation in the strontium isotopic composition of seawater (8 Ma to present): Implications for chemical weathering rates and dissolved fluxes to the oceans. *Chemical Geology: Isotope Geoscience section*, 80(4), 291–307.
- Hollings, P., Stevenson, R., Meng, X., & Hillaire-Marcel, C. (2008). Impact of melting of the Laurentide Ice Sheet on sediments from the upper continental slope off southeastern Canada: evidence from Sm-Nd isotopes. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 45(11), 1243–1252.
- Hoskin, P.W.O., & Ireland, T.R. (2000). Rare earth element chemistry of zircon and its use as a provenance indicator. *Geology* 28(7), 627.
- Ingri, J., Widerlund, A., Land, M., Gustafsson, Ö., Andersson, P., & Öhlander, B. (2000). Temporal variations in the fractionation of the rare earth elements in a boreal river; the role of colloidal particles. *Chemical Geology*, 166(1-2), 23–45.

- Innocent, C., Fagel, N., Stevenson, R. K., & Hillaire-Marcel, C. (1997). Sm-Nd signature of modern and late Quaternary sediments from the northwest North Atlantic: Implications for deep current changes since the Last Glacial Maximum. *Earth and Planetary Science Letters*, 146(3-4), 607–625.
- Ivanov, V.V., Shapiro, G.I., Huthnance, J.M., Aleynik, D.L., & Golovin, P.N. (2004). Cascades of dense water around the world ocean. *Progress in Oceanography*, 60(1), 47–98. doi:10.1016/j.pocean.2003.12.002
- Jacobsen, S. B., & Wasserburg, G. J. (1980). Sm-Nd isotopic evolution of chondrites. *Earth and Planetary Science Letters*, 50(1), 139–155.
- Jaegle, M. (2015). Nature et origine des sédiments de surface de l'estuaire du Saint-Laurent. M.Sc. thesis, Université du Québec a Rimouski, 83 pp.
- Jeandel, C., Thouron, D., & Fieux, M. (1998). Concentrations and isotopic compositions of neodymium in the eastern Indian Ocean and Indonesian straits. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(15), 2597–2607.
- Jeandel, C., Arsouze, T., Lacan, F., Techine, P., & Dutay, J. (2007). Isotopic Nd compositions and concentrations of the lithogenic inputs into the ocean: A compilation, with an emphasis on the margins. *Chemical Geology*, 239(1-2), 156–164.
- Jeandel, C., Delattre, H., Grenier, M., Pradoux, C., & Lacan, F. (2013). Rare earth element concentrations and Nd isotopes in the Southeast Pacific Ocean. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 14(2), 328–341.
- Koutitonsky V.G. & Bugden G.L. (1991). The physical oceanography of the Gulf of St. Lawrence: a review with emphasis on the synoptic variability of the motion. *Can. Spec. Publ. Fish. Aquat. Sci.*, 113, 57-90.
- Kraft, S., Frank, M., Hathorne, E.C., & Weldeab, S. (2013). Assessment of seawater Nd isotope signatures extracted from foraminiferal shells and authigenic phases of Gulf of Guinea sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 121, 414–435.

- Lacan, F. & Jeandel, C. (2001). Tracing Papua New Guinea imprint on the central Equatorial Pacific Ocean using neodymium isotopic compositions and Rare Earth Element patterns. *Earth and Planetary Science Letters*, 186(3), 497–512. doi:10.1016/S0012-821X(01)00263-1
- Lacan, F., & Jeandel, C. (2004). Neodymium isotopic composition and rare earth element concentrations in the deep and intermediate Nordic Seas: Constraints on the Iceland Scotland Overflow Water signature: ICELAND SCOTLAND OVERFLOW WATER. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 5(11).
- Lacan, F., & Jeandel, C. (2005). Acquisition of the neodymium isotopic composition of the North Atlantic Deep Water: Neodymium Isotopic Composition. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 6(12). doi:10.1029/2005GC000956
- Lacan, F., Tachikawa, K., & Jeandel, C. (2012). Neodymium isotopic composition of the oceans: A compilation of seawater data. *Chemical Geology*, 300, 177–184.
- Lambelet, M., van de Flierdt, T., Crocket, K., Rehkämper, M., Kreissig, K., Coles, B., Rijkenberg, M.J.A., Gerringa, L.J.A., de Baar, H.J.W., & Steinfeldt, R. (2016). Neodymium isotopic composition and concentration in the western North Atlantic Ocean: Results from the GEOTRACES GA02 section. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 177, 1–29. doi:10.1016/j.gca.2015.12.019
- Li, C.-F., Guo, J.-H., Yang, Y.-H., Chu, Z.-Y., & Wang, X.-C. (2014). Single-step separation scheme and high-precision isotopic ratios analysis of Sr–Nd–Hf in silicate materials. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 29(8), 1467.
- Loring, D. H., & Nota, D. J. G. (1973). Morphology and sediments of the Gulf of St. Lawrence. *Bulletin of the Fisheries Research Board of Canada*, 182, 147 pp.
- Martin, E. E., Blair, S. W., Kamenov, G. D., Scher, H. D., Bourbon, E., Basak, C., & Newkirk, D. N. (2010). Extraction of Nd isotopes from bulk deep sea sediments for paleoceanographic studies on Cenozoic time scales. *Chemical Geology*, 269(3), 414–431.

- Meyer, I., Davies, G.R., & Stuut, J.-B.W. (2011). Grain size control on Sr-Nd isotope provenance studies and impact on paleoclimate reconstructions: An example from deep-sea sediments offshore NW Africa: Grain size control on Sr-Nd isotope. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 12(3). doi:10.1029/2010GC003355
- Millot, R., Gaillardet, J., Dupré, B., & Allègre, C. J. (2002). The global control of silicate weathering rates and the coupling with physical erosion: new insights from rivers of the Canadian Shield. *Earth and Planetary Science Letters*, 196(1), 83–98.
- Molina-Kescher, M., Frank, M., & Hathorne, E. C. (2014). Nd and Sr isotope compositions of different phases of surface sediments in the South Pacific: Extraction of seawater signatures, boundary exchange, and detrital/dust provenance. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 15(9), 3502–3520.
- Montero-Serrano, J.C., Bout-Roumazelles, V., Tribovillard, N., Sionneau, T., Riboulleau, A., Bory, A., & Flower, B. (2009). Sedimentary evidence of deglacial megafloods in the northern Gulf of Mexico (Pigmy Basin). *Quaternary Science Reviews*, 28(27), 3333–3347. doi:10.1016/j.quascirev.2009.09.011
- Normandeau, A., Lajeunesse, P., St-Onge, G., Bourgault, D., Drouin, S.S.-O., Senneville, S., & Bélanger, S. (2014). Morphodynamics in sediment-starved inner-shelf submarine canyons (Lower St. Lawrence Estuary, Eastern Canada). *Marine Geology*, 357, 243–255.
- Osborne, A.H., Haley, B.A., Hathorne, E.C., Plancherel, Y., & Frank, M. (2015). Rare earth element distribution in Caribbean seawater: Continental inputs versus lateral transport of distinct REE compositions in subsurface water masses. *Marine Chemistry* 177, 172–183. doi:10.1016/j.marchem.2015.03.013
- Palmer, M.R., & Elderfield, H. (1985). Sr isotope composition of sea water over the past 75 Myr. *Nature*, 314(6011), 526–528. doi:10.1038/314526a0
- Petrie, B., & Anderson, C. (1983). Circulation on the newfoundland continental shelf. *Atmosphere-Ocean*, 21(2), 207–226. doi:10.1080/07055900.1983.9649165

- Piepgras, D. J., & Wasserburg, G. J. (1987). Rare earth element transport in the western North Atlantic inferred from Nd isotopic observations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51(5), 1257–1271.
- Piepgras, D.J., & Jacobsen, S.B. (1992). The behavior of rare earth elements in seawater: Precise determination of variations in the North Pacific water column. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56(5), 1851–1862.
- Pinet, N., Brake, V., Campbell, C., & Duchesne, M. (2011). Seafloor and Shallow Subsurface of the St. Lawrence River Estuary. *Geoscience Canada*, 38(1).
- Piotrowski, J.A., Larsen, N.K., & Junge, F.W. (2004). Reflections on soft subglacial beds as a mosaic of deforming and stable spots. *Quaternary Science Reviews*, 23(9), 993–1000. doi:10.1016/j.quascirev.2004.01.006
- Piper, D. J. W., Mudie, P. J., Fader, G. B., Josenhans, H. W., MacLean, B. & Vilks, G. (1990). Quaternary geology. In Keen, M. J. & Williams, G. L. (eds.): *Geology of the Continental Margin of Eastern Canada*, 475–607. *Geology of Canada, Series 2. Geological Survey of Canada*, Ottawa, ON.
- Porcelli, D., Andersson, P.S., Baskaran, M., Frank, M., Björk, G., & Semiletov, I. (2009). The distribution of neodymium isotopes in Arctic Ocean basins. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(9), 2645–2659. doi:10.1016/j.gca.2008.11.046
- Pourmand, A., Dauphas, N., & Ireland, T.J. (2012). A novel extraction chromatography and MC-ICP-MS technique for rapid analysis of REE, Sc and Y: Revising CI-chondrite and Post-Archean Australian Shale (PAAS) abundances. *Chemical Geology* 291, 38–54. doi:10.1016/j.chemgeo.2011.08.011
- Pratte, S., De Vleeschouwer, F., & Garneau, M. (2017). Geochemical characterization (REE, Nd and Pb isotopes) of atmospheric mineral dust deposited in two maritime peat bogs from the St. Lawrence North Shore (eastern Canada). *Journal of Quaternary Science*, 32, 617–627.
- Revel, M., Sinko, J.A., Grousset, F.E., & Biscaye, P.E. (1996). Sr and Nd isotopes as tracers of North Atlantic lithic particles: Paleoclimatic implications. *Paleoceanography*, 11(1), 95–113. doi:10.1029/95PA03199

- Réveillon, S., Jouet, G., Bayon, G., Rabineau, M., Dennielou, B., Hémond, C., & Berné, S. (2011). The provenance of sediments in the Gulf of Lions, western Mediterranean Sea: sediments in the gulf of Lions. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 12(8). doi:10.1029/2011GC003523.
- Rhodes, M.K., Carroll, A.R., Pietras, J.T., Beard, B.L., & Johnson, C.M. (2002). Strontium isotope record of paleohydrology and continental weathering, Eocene Green River Formation, Wyoming. *Geology* 30(2), 167.
- Rivers, T., Ketchum, J., Indares, A., & Hynes, A. (2002). The High Pressure belt in the Grenville Province: architecture, timing, and exhumation. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 39(5), 867–893. doi:10.1139/e02-025
- Samson, S.D., Matthews, S., Mitchell, C.E., & Goldman, D. (1995). Tephrochronology of highly altered ash beds: the use of trace element and strontium isotope geochemistry of apatite phenocrysts to correlate K-bentonites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(12), 2527–2536.
- Samson, S.D., Barr, S.M., & White, C.E. (2000). Nd isotopic characteristics of terranes within the Avalon Zone, southern New Brunswick. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 37(7), 1039–1052. doi:10.1139/e00-015
- Saucier, F.J. (2003). Modeling the formation and circulation processes of water masses and sea ice in the Gulf of St. Lawrence, Canada. *Journal of Geophysical Research*, 108(C8). doi:10.1029/2000JC000686
- Shabani, M. B., Akagi, T., & Masuda, A. (1992). Preconcentration of trace rare-earth elements in seawater by complexation with bis (2-ethylhexyl) hydrogen phosphate and 2-ethylhexyl dihydrogen phosphate adsorbed on a C18 cartridge and determination by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, 64(7), 737–743.
- Shaw, D. M., Cramer, J. J., Higgins, M. D., & Truscott, M. G. (1986). Composition of the Canadian Precambrian shield and the continental crust of the earth. *Geological Society, London, Special Publications*, 24(1), 275–282.
- Shaw, D. M., Dostal, J., & Keays, R. R. (1976). Additional estimates of continental surface Precambrian shield composition in Canada. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 40(1), 73–83.

- Sheng, J. (2001). Dynamics of a buoyancy-driven coastal jet: The Gaspé Current. *Journal of Physical Oceanography*, 31(11), 3146–3162.
- Sherwood, O. A., Lehmann, M. F., Schubert, C. J., Scott, D. B., & McCarthy, M. D. (2011). Nutrient regime shift in the western North Atlantic indicated by compound-specific $\delta^{15}\text{N}$ of deep-sea gorgonian corals. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 108(3), 1011–1015.
- Sholkovitz, E., & Szymczak, R., (2000). The estuarine chemistry of rare earth elements: comparison of the Amazon, Fly, Sepik and the Gulf of Papua systems. *Earth and Planetary Science Letters*, 179(2), 299–309. doi:10.1016/S0012-821X(00)00112-6
- Spivack, A. J., & Wasserburg, G. (1988). Neodymium isotopic composition of the Mediterranean outflow and the eastern North Atlantic. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52(12), 2767–2773.
- Stichel, T., Frank, M., Rickli, J., Hathorne, E.C., Haley, B.A., Jeandel, C., & Pradoux, C. (2012). Sources and input mechanisms of hafnium and neodymium in surface waters of the Atlantic sector of the Southern Ocean. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 94, 22–37. doi:10.1016/j.gca.2012.07.005
- Stichel, T., Hartman, A.E., Duggan, B., Goldstein, S.L., Scher, H., & Pahnke, K. (2015). Separating biogeochemical cycling of neodymium from water mass mixing in the Eastern North Atlantic. *Earth and Planetary Science Letters*, 412, 245–260. doi:10.1016/j.epsl.2014.12.008
- St-Onge, G., Stoner, J.S., & Hillaire-Marcel, C. (2003). Holocene paleomagnetic records from the St. Lawrence Estuary, eastern Canada: centennial- to millennial-scale geomagnetic modulation of cosmogenic isotopes. *Earth and Planetary Science Letters*, 209(1-2), 113–130.
- St-Onge, G., Duchesne, M. J., & Lajeunesse, P. (2011). Marine geology of the St. Lawrence Estuary. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 14, 012003.
- Stordal, M. C., & Wasserburg, G. J. (1986). Neodymium isotopic study of Baffin Bay water: sources of REE from very old terranes. *Earth and Planetary Science Letters*, 77(3), 259–272.

- Sundby, B. (1974). Distribution and transport of suspended particulate matter in the Gulf of St. Lawrence. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 11(11), 1517–1533.
- Tachikawa, K. (2003). Neodymium budget in the modern ocean and paleo-oceanographic implications. *Journal of Geophysical Research*, 108(C8).
- Tachikawa, K., Jeandel, C., & Roy-Barman, M. (1999a). A new approach to the Nd residence time in the ocean: the role of atmospheric inputs. *Earth and Planetary Science Letters*, 170(4), 433–446.
- Tachikawa, K., Jeandel, C., Vangriesheim, A., & Dupré, B. (1999b). Distribution of rare earth elements and neodymium isotopes in suspended particles of the tropical Atlantic Ocean (EUMELI site). *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers* 46(5), 733–755.
- Tanaka, T., Togashi, S., Kamioka, H., Amakawa, H., Kagami, H., Hamamoto, T., Yuhara, M., Orihashi, Y., Yoneda, S., Shimizu, H., Kunimaru, T., Takahashi, K., Yanagi, T., Nakano, T., Fujimaki, H., Shinjo, R., Asahara, Y., Tanimizu, M., & Dragusanu, C. (2000). JNdi-1: a neodymium isotopic reference in consistency with LaJolla neodymium. *Chemical Geology*, 168(3), 279–281. doi:10.1016/S0009-2541(00)00198-4
- Tang, C. L. (1980). Mixing and circulation in the northwestern Gulf of St. Lawrence: A study of a buoyancy-driven current system. *Journal of Geophysical Research*, 85(C5), 2787.
- Thibodeau, B., De Vernal, A., Hillaire-Marcel, C., & Mucci, A. (2010). Twentieth century warming in deep waters of the Gulf of St. Lawrence: A unique feature of the last millennium: St. Lawrence Deep Waters Warming. *Geophysical Research Letters*, 37(17).
- Tostevin, R., Shields, G.A., Tarbuck, G.M., He, T., Clarkson, M.O., & Wood, R.A. (2016). Effective use of cerium anomalies as a redox proxy in carbonate-dominated marine settings. *Chemical Geology*, 438, 146–162. doi:10.1016/j.chemgeo.2016.06.027
- Trites, R. W. (1972). The Gulf of St. Lawrence from a pollution point of view. In Ruivo, M. (ed.): *Marine Pollution and Sea Life*, 59–72. FAO Fishing News Books, London.

- Van Breemen, O., & Dallmeyer, R.D. (1984). The scale of Sr isotopic diffusion during post-metamorphic cooling of gneisses in the Inner Piedmont of Georgia, southern Appalachians. *Earth and Planetary Science Letters*, 68(1), 141–150.
- Van de Flierdt, T., Griffiths, A.M., Lambelet, M., Little, S.H., Stichel, T., & Wilson, D.J. (2016). Neodymium in the oceans: a global database, a regional comparison and implications for palaeoceanographic research. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 374(2081), 20150293. doi:10.1098/rsta.2015.0293
- Van de Flierdt, T., Pahnke, K., Amakawa, H., Andersson, P., Basak, C., Coles, B., Colin, C., Crocket, K., Frank, M., Frank, N., Goldstein, S.L., Goswami, V., Haley, B.A., Hathorne, E.C., Hemming, S.R., Henderson, G.M., Jeandel, C., Jones, K., Kreissig, K., Lacan, F., Lambelet, M., Martin, E.E., Newkirk, D.R., Obata, H., Pena, L., Piotrowski, A.M., Pradoux, C., Scher, H.D., Schöberg, H., Singh, S.K., Stichel, T., Tazoe, H., Vance, D., & Yang, J. (2012). GEOTRACES intercalibration of neodymium isotopes and rare earth element concentrations in seawater and suspended particles. Part 1: reproducibility of results for the international intercomparison: Intercalibration of Seawater Nd Isotopes. *Limnology and Oceanography: Methods*, 10(4), 234–251. doi:10.4319/lom.2012.10.234
- Veizer, J. (1989). Strontium Isotopes in Seawater through Time. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 17(1), 141–167.
- Vinciguerra, V., Stevenson, R., Pedneault, K., Poirier, A., Hélie, J.-F., & Widory, D. (2016). Strontium isotope characterization of wines from Quebec, Canada. *Food Chemistry*, 210, 121–128.
- Weill, D.F., & Drake, M.J. (1973). Europium Anomaly in Plagioclase Feldspar: Experimental Results and Semiquantitative Model. *Science*, 180(4090), 1059–1060. doi:10.1126/science.180.4090.1059
- Weis, D., Kieffer, B., Maerschalk, C., Barling, J., de Jong, J., Williams, G.A., Hanano, D., Pretorius, W., Mattielli, N., Scoates, J.S., Goolaerts, A., Friedman, R.M., & Mahoney, J.B. (2006). High-precision isotopic characterization of USGS reference materials by TIMS and MC-ICP-MS: isotopic study of USGS reference materials. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 7(8). doi:10.1029/2006GC001283

- Whalen, J.B., Jenner, G.A., Longstaffe, F.J., Robert, F., & Gariépy, C. (1996). Geochemical and Isotopic (O, Nd, Pb and Sr) Constraints on A-type Granite Petrogenesis Based on the Topsails Igneous Suite, Newfoundland Appalachians. *Journal of Petrology*, 37(6), 1463–1489. doi:10.1093/petrology/37.6.1463
- Wilson, P.G., Turner, J.P., & Westbrook, G.K. (2003). Structural architecture of the ocean–continent boundary at an oblique transform margin through deep-imaging seismic interpretation and gravity modelling: Equatorial Guinea, West Africa. *Tectonophysics*, 374(1), 19–40. doi:10.1016/S0040-1951(03)00326-3
- Wilson, D.J., Piotrowski, A.M., Galy, A., & Clegg, J.A. (2013). Reactivity of neodymium carriers in deep sea sediments: Implications for boundary exchange and paleoceanography. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 109, 197–221. doi:10.1016/j.gca.2013.01.042
- Wilson, D.J., Piotrowski, A.M., Galy, A., & McCave, I.N., (2012). A boundary exchange influence on deglacial neodymium isotope records from the deep western Indian Ocean. *Earth and Planetary Science Letters*, 341, 35–47. doi:10.1016/j.epsl.2012.06.009
- Winter, B. L., Johnson, C. M., & Clark, D. L. (1997). Strontium, neodymium, and lead isotope variations of authigenic and silicate sediment components from the Late Cenozoic Arctic Ocean: Implications for sediment provenance and the source of trace metals in seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(19), 4181–4200.
- Wu, Q., Colin, C., Liu, Z., Thil, F., Dubois-Dauphin, Q., Frank, N., Tachikawa, K., Bordier, L., & Douville, E. (2015). Neodymium isotopic composition in foraminifera and authigenic phases of the South China Sea sediments: Implications for the hydrology of the North Pacific Ocean over the past 25 kyr: hydrology of the North Pacific Ocean. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 16(11), 3883–3904. doi:10.1002/2015GC005871
- Yeats, P.A., Sundby, B., & Bowers, J.M. (1979). Manganese recycling in coastal waters. *Marine Chemistry*, 8(1), 43–55

CHAPITRE 3

Evaluation de la dynamique sédimentaire dans l'Estuaire et le Golfe du Saint-Laurent au cours de l'Holocène par la composition isotopique en Nd et les concentrations en REEs.

3.1. RÉSUMÉ EN FRANÇAIS DU TROISIÈME ARTICLE

Les concentrations en REE et les compositions isotopiques en Nd (ϵNd) et Sr ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) ont été obtenues sur la phase authigénique (oxyhydroxides de fer et de manganèse) des sédiments de deux carottes sédimentaires prélevées dans l'EGSL afin de reconstituer l'évolution des sources détritiques au cours de l'Holocène. Avant 8 cal ka BP, les sédiments enregistrent des valeurs ϵNd très peu radiogéniques, avec une composition isotopique en Nd moyenne de -24.3 ± 0.1 et -21.4 ± 0.2 pour les carottes sédimentaires de l'estuaire et du golfe, respectivement. Ces valeurs très peu radiogéniques ne sont pas contrôlées par des variations au sein de l'origine et/ou du mélange des masses d'eau, mais plutôt par les apports de particules détritiques associés à la fonte de la calotte de glace Laurentienne provoquant l'érosion des roches précambriennes présentes sur la côte nord. Après la déglaciation (8 cal ka BP – actuel), les variations relatives du niveau marin postglaciaires apparaissent comme étant le forçage principal contrôlant la dynamique sédimentaire dans l'EGSL. Les valeurs ϵNd et les concentrations en REEs combinées avec les données de minéralogie, de géochimie, et de granulométrie révèlent une claire discrimination au sein de l'origine des sources sédimentaires entre l'estuaire et le golfe.

Dans l'estuaire, la forte anomalie en europium ($\text{Eu}/\text{Eu}^* = 0,86$) et les valeurs en LREE élevées ($\text{HREE}/\text{LREE} = 0,39$) suggèrent que les sédiments sont principalement originaires de la Côte-Nord. De façon opposée, les sédiments du golfe sont caractérisés par une faible anomalie en europium ($\text{Eu}/\text{Eu}^* = 1,02$) et un fort ratio HREE/LREE ($=0,47$), indiquant une origine sédimentaire provenant essentiellement de la chaîne des Appalaches et des provinces maritimes. L'absence de variations significatives au sein des traceurs détritiques au cours des derniers 8 cal ka BP suggère que la mise en place des conditions océanographiques modernes s'est effectuée à partir de l'Holocène moyen. Dans l'ensemble, les compositions isotopiques authigéniques en Nd et la distribution des REEs dans les sédiments constituent de très bons traceurs pour (1) différencier les principales sources continentales délivrant des sédiments dans l'EGSL, et (2) pour déterminer les principaux forçages climatiques et/ou océanographiques exerçant un contrôle sur la dynamique sédimentaire au cours de l'Holocène.

Cet article intitulé « *Holocene sediment dynamics in the St. Lawrence Estuary and Gulf tracked by the Nd isotope signatures and REEs concentrations* » a été écrit par moi-même avec la supervision de mon directeur Jean Carlos Montero-Serrano (UQAR-ISMER), mon co-directeur Guillaume St-Onge (UQAR-ISMER) et par André Poirier (GEOTOP). Ce dernier et Mathieu Babin (UQAR-ISMER) ont également apporté leur aide pour les analyses de spectrométrie de masse (ICP-MS et MC-ICP-MS). L'article sera soumis prochainement dans le journal *Journal of Quaternary Science*.

Les données et les conclusions obtenues dans cet article ont été présentées sous la forme d'une affiche lors du congrès Québec-Océan qui a eu lieu à Rimouski en novembre 2016. Ces travaux ont également été exposés lors d'une présentation orale pendant le congrès annuel des étudiants du GEOTOP en mars 2016 à Montréal, et lors de la 14^{ème} édition du congrès IEBS « International Estuarine Biogeochemistry Symposium » qui a eu lieu à Rimouski en juin 2017. Sur la base de ces résultats, j'ai reçu le Prix de la meilleure présentation orale lors du congrès IEBS.

3.2. INTRODUCTION

During the early Holocene (11.5–8.2 cal. ka BP; Walker *et al.* 2012), high boreal summer insolation drove the rapid retreat of the Laurentide Ice Sheet (LIS), resulting in progressive changes in the North American climate (e.g., COHMAP Members 1988; Webb *et al.* 1998; Carlson *et al.* 2007; Montero-Serrano *et al.* 2009, 2010a, 2011). During this early stage, the hydrological and sedimentary characteristics of the Estuary and Gulf of St. Lawrence (EGSL) in eastern Canada were heavily disturbed by meltwater discharges from the southeastern margin of the LIS and subsequent relative sea level (RSL) variations (e.g. Dyke and Prest 1987; Shaw *et al.* 2002, 2006; St-Onge *et al.* 2008; Levac *et al.* 2015). Abrupt changes in sedimentation rates in the EGSL have been generated by modifications to deglacial meltwater inputs via the St. Lawrence drainage system (e.g., St-Onge *et al.* 2003; Barletta *et al.* 2010; Casse *et al.* 2017), with rates higher than $\sim 30 \text{ m ka}^{-1}$ during the initial deglaciation and lower rates ($\sim 40\text{--}67 \text{ cm ka}^{-1}$) during the early to late Holocene. The postglacial sedimentation history in the EGSL is therefore likely a product of changes to the timing and magnitude of sediment flux, glacio-isostatic adjustment and relative sea level variations caused by the melting and retreat of the LIS (e.g., Casse *et al.* 2017).

The elemental and isotopic geochemical signatures of continent-derived particles are primarily related to the composition of the source rocks, which have different geological ages and petrographic signatures. Consequently, rare earth element (REE) distribution and the radiogenic isotope compositions of neodymium (Nd) from marine sediments have been used to identify both changes in detrital source (e.g., Frank 2002; Bayon *et al.* 2004; Haley *et al.* 2008; Meyer *et al.* 2011; Révillon *et al.* 2011; Bataille and Bowen 2012; Fagel *et al.* 2014) and water mass provenance (Piepgras and Jacobsen 1992; Frank 2002; Jeandel *et al.* 2013; Lambelet *et al.* 2016; Filippova *et al.* 2017) at different time scales. Rare earth elements have geochemical characteristics (e.g. similar ionic radii and electrical charges) that leave them relatively unaffected by secondary processes such as

weathering, preserving the relative abundances of these elements given by the source rock they originate from. Such sources will have different REE patterns (as seen in so-called spider diagrams e.g. Figure 36), because magmatic processes can fractionate REE from one another (because of the so-called lanthanide contraction effect) and even create anomalies in Ce and Eu, since these two can take different valence states at different oxygen fugacity values of the parent magma, and hence, behave differently to the other REEs, and generate a distinctive REE signature. Because of this, REEs are a powerful tracer of sediment provenance and the evolution of chemical weathering conditions in drainage basins (Xu *et al.* 2009). REEs are characterized by strong partitioning into the particulate phase and have a similar behavior during weathering, erosion and fluvial transport (Xu *et al.* 2009). Their distribution in marine sediments is mainly linked to the competing influences of origin, mineralogical features and to a lower degree, chemical weathering intensity (McLennan 1989). Based on these influences, it has been suggested that the REE composition of a sedimentary rock tends to reflect the average REE composition of its provenance (e.g., Taylor and McLennan 1981, 1995). For all these reasons, REEs have been used to determine sediment source (e.g., Hoskin and Ireland 2000; Kimoto *et al.* 2006; Xu *et al.* 2009; Zhu *et al.* 2011; Casse *et al.* under review). Among the REEs, Nd isotopes ($^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$) are a sensitive tracer for water mass mixing and provenance given the seawater residence time of Nd on the order of 500–1000 years (Tachikawa *et al.* 2003). The Nd isotopic composition is expressed as $\epsilon\text{Nd} = [({}^{143}\text{Nd}/{}^{144}\text{Nd})_{\text{Sample}}/({}^{143}\text{Nd}/{}^{144}\text{Nd})_{\text{CHUR}} - 1] \times 10,000$, where CHUR stands for chondritic uniform reservoir and represents the present day average earth value; $({}^{143}\text{Nd}/{}^{144}\text{Nd})_{\text{CHUR}} = 0.512638$ (Jacobsen and Wasserburg 1980). Because dissolved trace elements are incorporated by co-precipitation processes during early burial in the top few centimeters of the sediments (e.g., Bayon *et al.* 2004), the authigenic ϵNd can be extracted from ferromanganese (Fe-Mn) oxyhydroxide coatings on marine sediment samples (e.g., Piotrowski *et al.* 2004; Bayon *et al.* 2004; Gutjahr *et al.* 2007). In coastal environments, the ϵNd obtained from seawater masses or authigenic

signals of marine sediment is particularly sensitive to changes in erosional inputs (e.g., Frank 2002; Goldstein and Hemming 2003) or sediment-bottom water interactions (e.g., Lacan and Jeandel 2005; Lacan *et al.* 2012; Wilson *et al.* 2012). Because neodymium isotope composition is mostly unaltered by particle size and is not fractionated during chemical weathering (e.g., Jung *et al.* 2004; Meyer *et al.* 2011), it reflects the ϵNd signatures and crustal age of its source rocks (e.g., Goldstein *et al.* 1984). In the EGSL, Casse *et al.* (under review) have shown that the authigenic ϵNd obtained from bulk sediment leachate results mainly from the erosion and weathering of the adjacent continent. Based on these findings, analysis of ϵNd signatures of authigenic fractions in marine sediments is a powerful tool for assessing changes in sediment provenance and transport.

In this context, Nd isotope signatures and REE concentrations obtained from the authigenic Fe–Mn oxyhydroxide fractions of two sediment cores recovered in the Laurentian Channel, from the head and the mouth respectively, are used here to (1) better constrain the long-term changes in erosional inputs in eastern Canada and (2) provide new insights on potential relations between sea level variations and sediment dynamics in the EGSL since the last deglaciation. Overall, this study provides a unique opportunity to compare new authigenic Nd isotope and REE data with bulk mineralogical and elemental geochemical records from the EGSL previously published by Casse *et al.* (2017). The combination of these different proxies will ensure the robustness and relevancy of oceanographic feature evolution in the EGSL over the last 10,000 years. Taken as a whole, these results provide new constraints on the influence of LIS meltwater discharges and relative sea level variations on sediment dynamics in the EGSL since the deglaciation.

3.3. ENVIRONMENTAL AND GEOLOGICAL SETTINGS

The EGSL is a transitional zone between freshwater from the St. Lawrence River and saltier waters from the northwest Atlantic Ocean. The EGSL therefore presents an estuarine circulation with a lower salinity surface layer flowing seaward and saltier intermediate and deep layers flowing landward (Koutitonsky and Bugden 1991). The annual oceanic circulation in the EGSL is mainly characterized by coastal currents that mostly flow in an east–west direction such as the Gaspé Current, the Anticosti Gyre, and the inflowing West Newfoundland Current that flows northward along the west coast of Newfoundland (Figure 34). The mean speed of these currents is in the order of $\sim 1 \text{ cm s}^{-1}$ (Tang and Bennett 1981). The Gaspé Current represents one of the most striking features of near-surface circulation in the EGSL. This buoyancy-driven coastal jet originates from the St. Lawrence Estuary (near Rimouski) and flows seaward along the coast of the Gaspé Peninsula (Sheng 2001) to finally exit the Gulf through the Cabot Strait. This current disperses the South Shore St. Lawrence runoff into the northwestern and southern Gulf (e.g., Loring and Nota 1973).

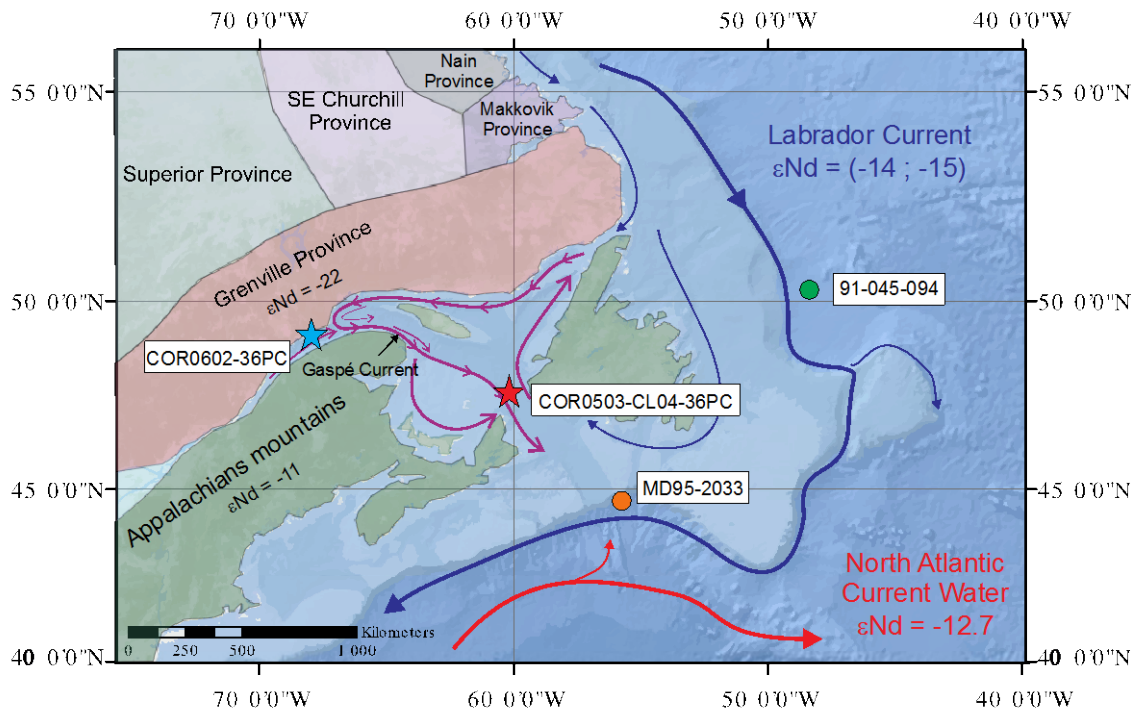


Figure 35. Simplified map of the continental geological provinces around the Estuary and Gulf of St. Lawrence (modified from Farmer *et al.* 2003). The locations of the sediment cores COR0602-36PC (estuary; blue star) and COR0503-CL04-36PC (gulf; red star) studied herein are indicated. The location of cores MD95-2033 (orange circle; Stevenson *et al.* 2008) and 91-045-094 (green circle; Fagel *et al.* 1999) are also shown. The ϵNd signatures of the Labrador Current Water ($\epsilon\text{Nd} = -15$; Lacan and Jeandel 2004; Lacan *et al.* 2012) and North Atlantic Current Water ($\epsilon\text{Nd} = -11$; Spivack and Wasserburg 1988; Lacan *et al.* 2012) are reported. A simplified model of sea surface circulation is schematized according to Galbraith *et al.* (2016).

Over time, Quaternary glacial erosion and deposition formed three submarine u-shaped channels in the EGSL—the Anticosti and Esquiman Channels in the Northeast Gulf and the Laurentian Channel—that represent the main characteristic feature of the EGSL (King and MacLean 1970; Loring and Nota 1973; Piper *et al.* 1990; St-Onge *et al.* 2011).

This central topographic structure (250–500 m deep) extends from the continental shelf edge of the eastern Canadian coast to the mouth of the Saguenay Fjord near Tadoussac (e.g., St-Onge *et al.* 2011) and contains a very thick (>450 m) Quaternary sedimentary succession (St-Onge *et al.* 2008; Duchesne *et al.* 2010). This thick infill is principally assigned to high sedimentation rates ($\sim 100\text{--}400\text{ cm ka}^{-1}$; Barletta *et al.* 2010) induced by the rapid hinterland retreat of the LIS during the last deglaciation and the subsequent meltwater discharges brought into the EGSL via the St. Lawrence River system (e.g., St-Onge *et al.* 2003, 2008; Mattheus *et al.* 2007). In addition, according to high-resolution seismic reflection data and piston coring, the regional stratigraphy of the EGSL is principally characterized by tills, glaciomarine sediments and postglacial muds for the Late Pleistocene to Holocene (e.g., Loring and Nota 1973; Josenhans and Lehman 1999; Duchesne *et al.* 2010; St-Onge *et al.* 2011). Fine-grained sediments (notably, fine silts) characterized surface sediments from the deep central parts of the Laurentian Channel, and coarser-grained sediments (gravels, sands and, to a lesser extent, fine silts) have been identified in the slopes and adjacent shelves (Loring and Nota 1973; St-Onge *et al.* 2003; Pinet *et al.* 2011; Jaegle 2015).

Sedimentary inputs in the EGSL are derived mainly from two geologic provinces: (1) the Canadian Shield on the North Shore, typified by old silicate rocks (Paleo to Mesoproterozoic granites and gneisses) from the Grenville and Makkovik Provinces (Culshaw *et al.* 2000; Rivers *et al.* 2002; Farmer *et al.* 2003), and (2) the Appalachian domain on the South Shore, Canadian Maritime Provinces and western coast of Newfoundland, composed of Paleozoic sedimentary rocks (including shale, limestone, dolostone, calcareous shale and ophiolite outcrops; Loring and Nota 1973; Tremblay *et al.* 2011). These two geologic provinces have drastically different mineralogical, geochemical and magnetic signatures. Grenvillian metamorphic rocks are characterized by high amphibole, potassium feldspar, plagioclase feldspar and magnetite content, as well as high magnetic susceptibility. The Precambrian crust of the Canadian Shield is also characterized

by very low ϵNd signatures ($\epsilon\text{Nd} = -32$; Stevenson *et al.* 2008; Innocent *et al.* 1997). Sediments originating from the Grenville Province have a low Nd isotopic ratio ($\epsilon\text{Nd} = -22$; Farmer *et al.* 2003; Pratte *et al.* 2017; Figure 34) and a large distribution of the Sr isotopic composition, with $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios ranging from 0.7094 to 0.7746 (Milot 2002; Charlier *et al.* 2015), while Paleozoic sedimentary rocks from the Appalachian domain are characterized by high quartz, phyllosilicates (mainly biotite and muscovite) and hematite content, as well as low magnetic susceptibility (Loring and Nota 1973; Whalen *et al.* 1996; Jaegle 2015). Sediments from the Appalachian domain also record a Pan-African Nd isotope signature ($\epsilon\text{Nd} \approx -11$; Stevenson *et al.* 2008) (Figure 34) and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values varying from 0.7103 and 0.7633 (van Breemen and Dallmeyer, 1984; Samson *et al.* 1995; Vinciguerra *et al.* 2016). One of the broad conclusions of these studies is that Nd isotopic composition and elemental geochemical variations recorded in the Laurentian Channel sediment cores can be associated with changes in the relative contributions of various sediment sources.

3.4. MATERIAL AND METHODS

3.4.1. SAMPLES

Two sediment cores from the lower St. Lawrence Estuary (COR0602-36PC) and Gulf of St. Lawrence (COR0503-CL04-36) were collected on board the research vessel (R/V) Coriolis II during two different cruises in June 2005 (COR0503) and 2006 (COR0602). These sediment cores were recovered along the axis of the Laurentian Channel, from the head and the mouth respectively, using a piston corer, allowing the sampling of cores up to 7.90 m. All coring sites were targeted using high-resolution seismic

profiles that indicated high sediment accumulation not influenced by mass wasting events (Barletta *et al.* 2010).

3.4.2. CHRONOSTRATIGRAPHIC FRAMEWORK

The chronostratigraphic framework of all sediment cores used in this study was published previously and derived from 17 AMS- ^{14}C ages obtained on marine mollusc shell fragments (Barletta *et al.* 2010). Further support of the age model of core COR0602-36PC comes from comparison of magnetic susceptibility profiles of the lower part (562 cm) of the core with nearby core MD99-2221 (St-Onge *et al.* 2003). Characteristic peaks in both magnetic susceptibility curves have been identified in order to transfer the age model of core MD99-2221 to core COR0602-36PC below 562 cm where no radiocarbon ages are available (Annex 1). The R software package BACON (Blaauw and Christen 2011) was used to produce the ‘best fit’ linearly interpolated age models. BACON uses a Bayesian approach to estimate the best fit or weighted mean age for each depth with a 95% confidence interval. Overall, the chronostratigraphic framework of all these sediment cores suggests high sedimentation rates in the last 10 cal. ka BP (300 to 40 cm ka $^{-1}$) (Figure 35).

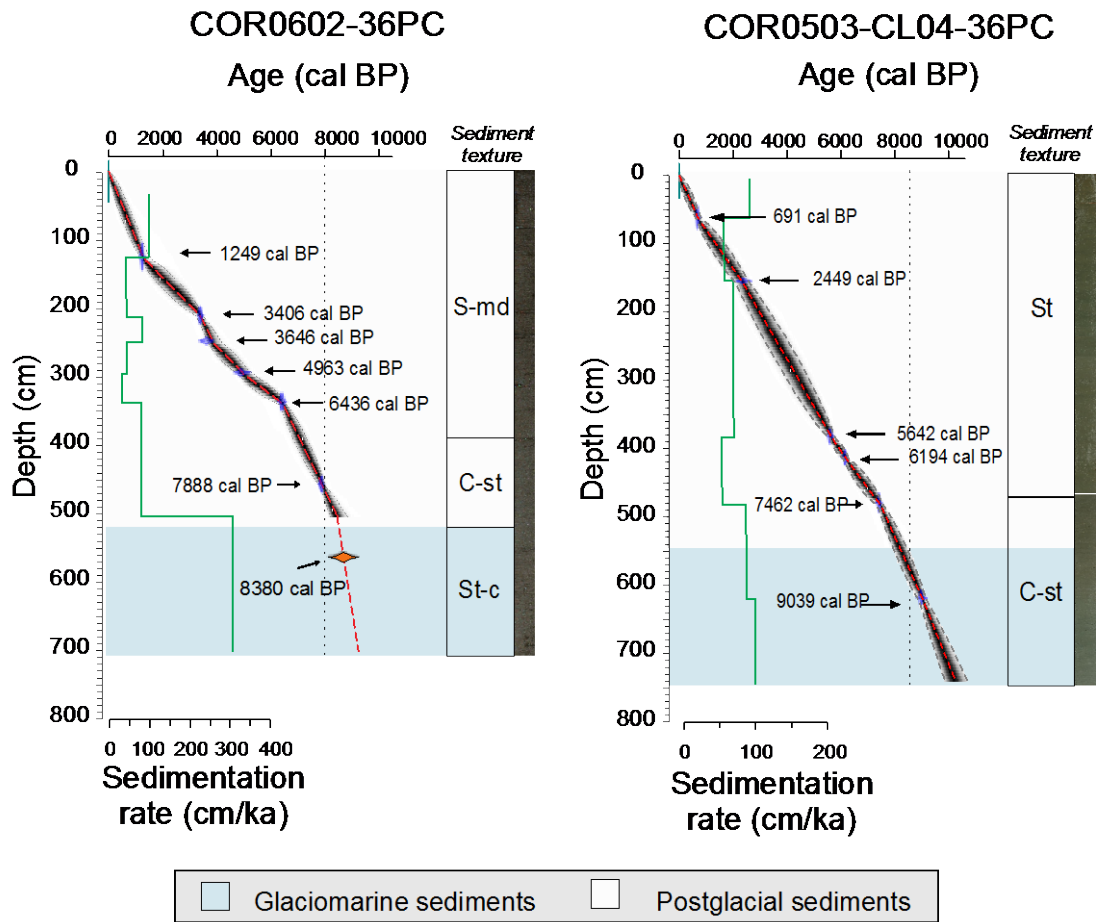


Figure 36. Age models for cores COR0602-36PC and COR0503-CL04-36PC, modified from Barletta et al. (2010). The age–depth relationship was built with a Bayesian approach using the R-package Bacon (Blaauw and Christen 2011). The red dashed line shows the best age model and the black shading represents the chronological uncertainties (95% confidence interval). The green line shows the changes in sedimentation rates along depth. The light blue and light gray areas represent glaciomarine and postglacial sediments respectively. The sediment texture is indicated to the right of each diagram (modified from Barletta *et al.* 2010). St-c = silty clays; C-st = clayey silts; St = silts; S-md = sandy muds.

3.4.3. ANALYTICAL PROCEDURES

3.4.3.1. BULK SEDIMENT LEACHING

Seawater Sr and Nd isotopic signatures from authigenic Fe-Mn coatings of the bulk sediment were extracted applying the leaching protocol of Chen *et al.* (2012). Briefly, 1g of dried and powdered sediments were rinsed three times with Milli-Q water. Next, Sr and Nd contained in the sediment oxyhydroxide fraction were leached for about 1h in a single step using a dilute reducing and complexing solution consisting of 0.005M hydroxylamine hydrochloride (HH), 1.5% acetic acid, and 0.03M Na-EDTA, buffered to pH = 4 with suprapur NaOH. A buffered acetic acid leach step was omitted since biogenic carbonates are negligible in all sediment samples (Casse *et al.* 2017). During treatment, the sediment samples were gently shaken to enhance the reaction. After centrifugation, the leach solution was decanted, evaporated and re-dissolved in 2 mL of 2.5 M HCl. This last solution was divided into two aliquots of 1 mL, one for the REE concentration analyses and the other one for the Nd and Sr chromatographic extraction. The aliquot for REE concentration analysis was evaporated almost to dryness, the residue is re-dissolved in 1 mL of concentrated HNO₃ and subsequently diluted with Milli-Q water to a total volume of 5 mL.

3.4.3.2. SR AND ND SEPARATION: COLUMN CHEMISTRY

Sr and Nd were separated from other elements applying a single-step ion chromatographic separation (Li *et al.* 2014). Briefly, the leaching solutions obtained from previous steps were centrifuged at 5000 rpm for 8 min. Then, 1 mL of the supernatant solution was passed through two-layered mixed resin column (70 mm length, 6 mm diameter) with the upper layer containing 1.5 mL of Biorad® AG50W-X12 (200–400

mesh) resin and the bottom layer containing 0.45 mL of Eichrom® LN Spec resin (100–150 µm). Before sample loading for separation of Sr–Nd from the sample matrix, the mixed resin column was pre-washed with 18 mL of 6 M HCl, 8 mL of 3 M HF, and 4 mL of H₂O in turn. After sample loading and rinsing four times with 0.5 mL of 2.5 M HCl, the column was washed with 13.5 mL of 2.5 M HCl. Most matrix elements (K, Ca, Na, Mg, Al, Fe, Mn, Ti) and Rb were removed during this step. Then, the Sr fraction was stripped with 5.5 mL of 2.5 M HCl. Part of the HREEs (Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) and Ba were then washed out with 3 mL of 2.5 M HCl. Next, Nd was then isolated from other REEs with 8 mL of 6 M HCl. Sr and Nd fractions were dried on a hotplate at 120°C to dryness and prepared for isotope measurements.

3.4.3.3. REE CONCENTRATIONS AND SR-ND ANALYSIS

REEs concentrations were determined using an inductively coupled plasma-quadrupole mass spectrometer (ICP-QMS Agilent 7500c) at ISMER. Due to isobaric interferences, Eu concentrations were corrected for the residual presence of Ba-generating oxides at masses 151 and 153, and Gd concentrations, taking into account the influence of Pr oxides (about 2%). Procedural blanks always accounted for less than 1% of the lowest concentration measured in the samples. The analytical accuracy and precision were found to be better than 5% for all REE, as checked by international standards and analysis of replicate samples. REE were normalized to Post Archaean Australian Shale (PAAS, Pourmand *et al.* 2012) in order to evaluate the REE patterns as given in Martin *et al.* (2010) and Du *et al.* (2016). Fractionation between light REE (LREE: La–Nd), medium REE (MREE: Sm–Dy) and heavy REE (HREE: Tm–Lu) was investigated using the following indices: LREE/HREE ratio determined by $(La+Ce+Pr+Nd)/(Tm+Yb+Lu)$, and MREE* ratio corresponding to $(2[Gd+Tb+Dy]/[HREE+LREE])$. Also, the association of REEs to

preferential minerals can be evaluated by the ratio Eu/Eu^* defined by $(2 \cdot \text{Eu})/(\text{Sm} + \text{Ga})$, and the potential contamination of the detrital phase during the extraction processes by the Nd/Al ratio (Gutjahr *et al.* 2007).

Sr isotopic ratios ($^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) were measured in dynamic mode on a Thermo Scientific Triton Plus™ multicollector thermal ionization mass spectrometer (TIMS) at GEOTOP (Montreal, Canada). Sr samples were loaded and analyzed on a single zone-refined Re filament. The mass biases were corrected to a $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$ ratio of 0.1194, assuming exponential fractionation behaviour. Repeated analyses of the NIST-987 standard yielded values of 0.71026 (± 0.00001 , 2σ reproducibility). This mean value compares well to its certified value of 0.710248 ± 0.00001 (Weis *et al.* 2006). The total procedural blanks for Sr was less than 0.5 ng which is considered negligible compared to the sample yields (>100 ng).

Neodymium isotopic ratios ($^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$) were analyzed on a Nu Plasma II instrument, a Multi-Collector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer (MC-ICP-MS) also at GEOTOP. The mass-bias correction was made by monitoring $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ (taken to be equal to 0.7219) and applying an exponential-beta factor correction to the other ratios. Long-term precision of this instrument is given by analyses of JNdi-1 standard ($^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.512114 \pm 0.000010$; $n=13$). The results were normalized to the accepted $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ of 0.512115 for the JNdi-1 standard (Tanaka *et al.* 2000). $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ isotopic ratios are expressed in ϵ units (ϵNd). External reproducibility (2σ) of repeated JNdi-1 standard measurements was between 0.3 and 0.6 ϵNd units. The blank had an internal ^{144}Nd signal of 0.2V compared to 3V for the other samples, which represent only 7% of the global samples intensity. Overall, the total procedural blanks were negligible compared to Nd extracted from leachates sediments.

All analytical data presented are available electronically in the PANGAEA database (<https://www.pangaea.de/>).

3.5. RESULTS

3.5.1. SEDIMENT CHARACTERISTICS AND CHRONOSTRATIGRAPHIC FRAMEWORK

In this study, all the sediment cores present two distinct sedimentary units. According to Barletta *et al.* (2010), the upper unit is composed of dark gray, bioturbated silty clays and sandy mud, whereas the lower unit is composed of lighter gray, relatively homogeneous, slightly bioturbated clayey silts and silty clays (Figure 35). The mean sedimentation rates of core COR0602-36PC revealed an abrupt change around 8 cal. ka BP, with variations from ~300 to ~40 cm ka⁻¹. Conversely, the core located at the most seaward location (COR0503-CL04-36PC) did not show such drastic change in the mean sedimentation rates (~75 cm ka⁻¹) throughout the Holocene.

3.5.2. RARE EARTH ELEMENT DISTRIBUTION

REE concentrations are presented in Annex 5. In general, REE concentrations have decreased in the estuary (COR0602-36PC) during the Holocene and conversely increased in the gulf (COR0503-CL04-36PC) in the last 8 cal. ka BP. The PAAS-normalized REE of bulk sediment leachates from the gulf reveals an MREE bulge-type pattern, with an enrichment of MREE compared to HREE and LREE and a significant enrichment in europium (Figure 36). This MREE bulge enrichment is clearly defined in the sediment sample from the gulf, whereas the sediments from the estuary present a noticeable enrichment in both MREE and LREE. The sediment core from the estuary (COR0602-36PC) does not present any significant variations in the MREE* ratio during the Holocene (~1.67–1.70; Figure 36). The core from the gulf presents a relative enrichment in the

MREE* ratio during the Holocene with a mean value of 1.79 during the deglaciation, which increases slightly to 1.94 after 8 cal. ka BP (Figure 37B). The HREE/LREE ratio ranges between 0.41 and 0.50 for the sediment from the gulf, with a mean value of 0.47. This ratio is substantially lower for the sediment from the estuary, with values ranging from 0.35 and 0.46 and a mean value of 0.40. The anomaly in europium, defined by Eu/Eu^* , is relatively more pronounced in the sediment from the estuary compared to sediment from the gulf (Figure 36). In the estuary, the europium anomaly is more pronounced after 8 ka cal BP, with a mean value of 0.86 compared to 0.95 during the deglaciation. In the gulf, the Eu/Eu^* ratio does not present a discernable difference during the Holocene, with a mean value of 0.99 before 8 cal. ka BP compared to 1.02 after the deglaciation. The geochemical ratio $\text{Log}(\text{Al}/\text{Nd})$ is exposed to assess the leaching extraction's ability to obtain an authigenic signal (Figure 37A). The $\text{Log}(\text{Al}/\text{Nd})$ ranges from 1.82 to 1.50 with a mean value of 1.64 for the sediment from the gulf (COR0503-CL04-36PC). Similarly, this ratio varies between 1.72 and 1.47 with a mean value of 1.61 for the sediment from the estuary (COR0602-36PC).

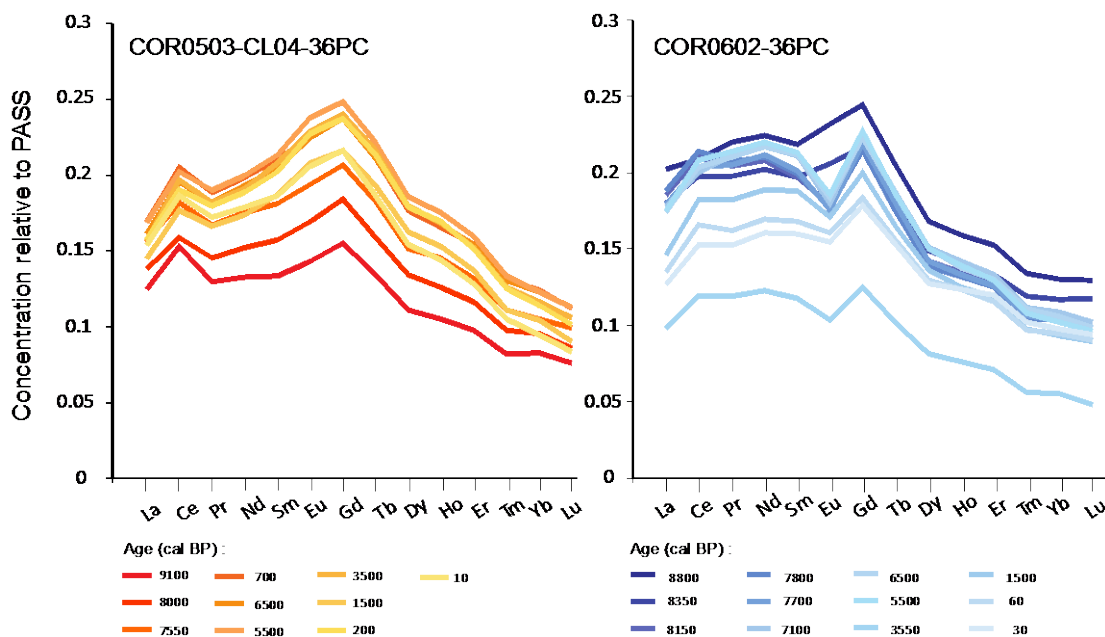


Figure 37. REE patterns normalized to PAAS (Pourmand et al., 2012) for the bulk leachate sediment samples of (A) core COR0503-CL04-36PC (gulf) and (B) core COR0602-36PC (estuary).

3.5.3. STRONTIUM ISOTOPE SIGNATURES

$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values obtained from bulk sediment leachates in the sedimentary core COR0602-36PC range from 0.709634 ± 0.00002 to 0.710642 ± 0.00002 , with a mean value of 0.709122 ± 0.00002 (Annexe 6; Figure 37A). The ratio $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ obtained in the sedimentary core COR0503-CL04-36PC varies between 0.709072 ± 0.00002 and 0.709158 ± 0.00004 with a mean value of 0.709118 ± 0.00003 . These values are characteristic of the present-day authigenic signal (0.709211 ± 0.00037 ; Elderfields 1986). However, some $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values for core COR0602-36PC show slightly more radiogenic Sr isotopic values than modern seawater.

3.5.4. NEODYMIUM ISOTOPE SIGNATURES

For both core COR0602-36PC and core COR0503-CL04-36PC, the ϵNd values obtained from bulk sediment leachates represent the minimum values in the lowermost part of the cores (8–10 cal. ka BP) and maximum values in the uppermost parts (0–8 cal. ka BP) (Annex 6; Figure 38). ϵNd obtained from core COR0602-36PC is more unradiogenic than that obtained from core COR0503-CL04-36PC. Core COR0602-36PC presents ϵNd values ranging from -17.3 ± 0.1 to -26.6 ± 0.3 with a mean value of -20.9 ± 0.2 , whereas ϵNd obtained from core COR0503-CL04-36PC varies between -17.3 ± 0.1 and -22.5 ± 0.2 with a mean value of -19.1 ± 0.2 . Both sedimentary cores present a similar range of maximum ϵNd values, which are almost constant after 8 cal. ka BP with ϵNd mean values of -18.9 and -17.8 for cores COR0602-36PC and COR0503-CL04-36PC respectively. However, before 8 cal. ka BP, there is a large gap between the unradiogenic ϵNd values obtained from the two sedimentary cores. Before 8 cal. ka. BP, core COR0602-36PC records most unradiogenic ϵNd values (average -24.3 ± 0.1) compared to core COR0503-CL04-36PC (average -21.4 ± 0.2).

3.6. DISCUSSION

3.6.1. SIGNIFICANCE OF THE ϵ_{Nd} SIGNATURES AND GEOCHEMICAL COMPOSITION OF BULK SEDIMENT LEACHATES

Considering the high detrital contribution in estuarine and coastal marine environments, the authigenic Nd isotope composition of the sediment cores may differ from that of the true authigenic signal (e.g., Du *et al.* 2016). Consequently, before discussing Nd isotopic signatures of bulk sediment leachates from the EGSL, an evaluation of the reliability of this extraction process is essential. We compared the $\text{Log}(\text{Al}/\text{Nd})$ with the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopic signal to evaluate the leaching extraction's potential to provide an authigenic signal (e.g., Gutjahr *et al.* 2007; Du *et al.* 2016; Figure 37A). Sr in seawater has a residence time in the order of 2.5 Myr (Hodell *et al.* 1990), which is long compared to the oceans' mixing time of 500–1000 years (Tachikawa *et al.* 2003). One impact is globally uniform seawater and a marine carbonate $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} \sim 0.70918$; Palmer and Elderfield 1985; Veizer 1989; Henderson *et al.* 1994) over periods of ~ 50 ka, even in relatively enclosed ocean basins (Winter *et al.* 1997). Likewise, an additional independent proxy for estimating the authigenic feature of the extracted phase from marine sediments is aluminum (Al) content (Gutjahr *et al.* 2007). Because of the preferential incorporation of trace metals over Al, the ferromanganese oxy-hydroxide coating usually presents a low Al/Nd ratio (on the order of 10^1 to 10^2) compared to detrital sediments (10^3 and 10^4 ; Gutjahr *et al.* 2007; Du *et al.* 2016). The Al/Nd vs. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios of leachate sediments from the EGSL sediment cores are plotted in Figure 37A. The Al/Nd ratios in both sediment cores present low values (<100), suggesting that the authigenic signal is obtained during extraction. In addition, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios for the gulf sediments are close to the global seawater values ($\sim 0.70911 \pm 0.00003$), whereas samples from core COR0602-36PC record slightly more radiogenic Sr isotopic values than the modern seawater value ($\sim 0.71012 \pm$

0.00002; Figure 37A). Note that in the EGSL, biogenic sources of carbonates are negligible (less than 1%; Jaegle 2015; Casse *et al.* 2017) and detrital sediments typically have highly elevated $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values (0.71475 to 0.73062; Casse *et al.* under review). One possible explanation for this offset in $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios is that Fe–Mn leachates from the estuary sediments are slightly contaminated by detrital material during the leaching procedure. Because of their high Sr content, plagioclase, carbonate and to a lesser extent, clay minerals (such as muscovite) play a major role in the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ signal for detrital sediments (Garçon *et al.* 2014). Dissolution of even a small quantity of plagioclase-rich sediments would therefore release a significant amount of Sr into the leachates and produce offset compared to modern seawater values. Sediments from the estuary (gulf) are composed of ~39% (~19%) plagioclase and ~26% (~42%) clay minerals (Casse *et al.* 2017). We therefore suggest that the Sr isotopic differences between the estuary and gulf could be explained by higher relative contributions of plagioclase from the North Shore in the estuary relative to the gulf.

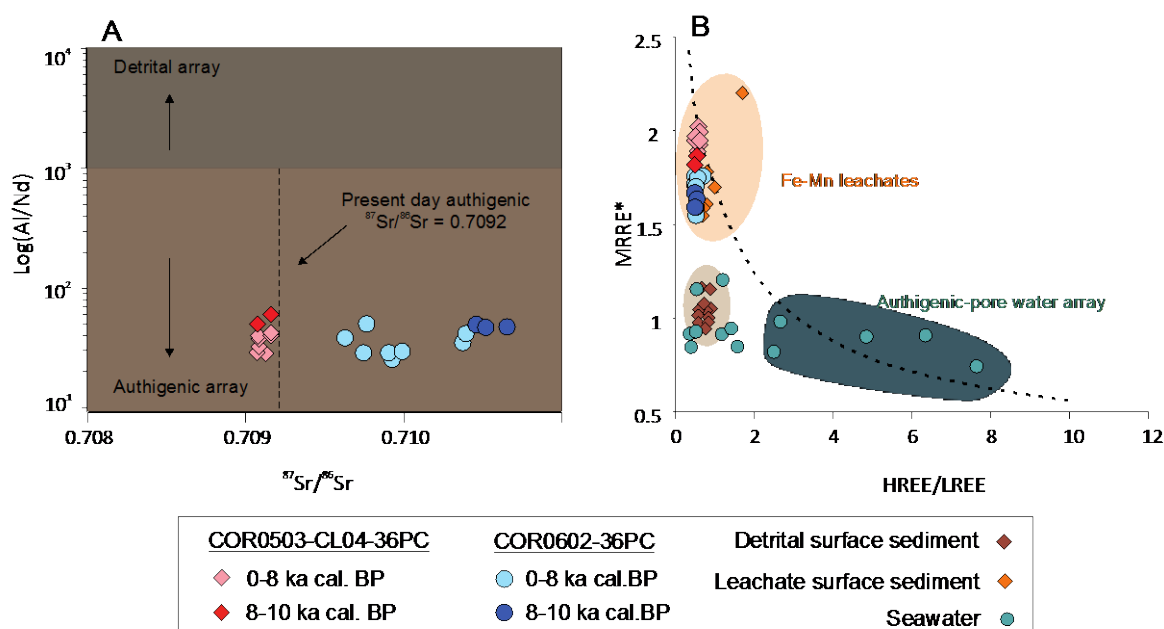


Figure 38. (A) Log(Al/Nd) ratio compared to the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopic composition and (B) comparison of HREE/LREE vs. MREE^* cross-plots (Du *et al.* 2016) obtained from the bulk sediment leachate of the sediment cores COR0602-36PC (estuary) and COR0503-CL04-36PC (gulf) and compared with detrital surface sediments, leachate surface sediment and seawater samples from Casse *et al.* under review.

In order to further evaluate the efficiency of our procedure to extract the authigenic phase, we compared the HREE/LREE ratio to the MREE^* (Figure 37B). Because of the systematic decrease in ionic radius with increasing atomic numbers, the REE shows significant fractionation in the marine environment. Based on this fact, evaluation of the REE distribution pattern can provide information on the main geochemical processes in the ocean. The HREE/LREE— MREE^* cross-plots (Figure 37B) reveal that all our bulk sediment leachates plot on the Fe-Mn leachate array, notably with a mean MREE^* of 1.91 and 1.69 for cores COR0503-CL04-36 and COR0602-36PC respectively, corresponding to the most MREE-enriched leachate sediments (Gutjahr *et al.* 2010). These results are

consistent with results obtained for bulk sediment leachates from EGSL surface samples (Casse *et al.* under review). All these observations concurred to indicate that authigenic Fe–Mn oxyhydroxide coatings control the Nd signal in our bulk sediment leachates. Furthermore, early diagenetic remobilization in marine sediments has been shown to fractionate the REEs significantly from one another (Chen *et al.* 2015). However, because we did not observe significant differences in the REE distribution profile between surface sediment and the remainder of the Holocene, we suggest that the early diagenesis processes had a negligible effect on REE distribution. Likewise, as suggested in Casse *et al.* (under review), other sedimentary processes such as riverine input of oxide sediment coatings or remineralization of organic matter (e.g., Bayon *et al.* 2004; Freslon *et al.* 2014) have a negligible influence on the authigenic Nd isotopic signal in the EGSL.

The mean authigenic ϵNd values obtained from both core COR0503-CL04-36PC (average $\epsilon\text{Nd} \sim -19.1 \pm 0.2$) and core COR0602-36PC (average $\epsilon\text{Nd} \sim -20.9 \pm 0.2$) are very unradiogenic compared to the actual ϵNd values of LCW ($\epsilon\text{Nd} \sim -15$; Lacan and Jeandel 2004; Lacan *et al.* 2012) and NACW ($\epsilon\text{Nd} \sim -11$; Piepgras and Wasserburg 1987; Lacan *et al.* 2012). According to Frank (2002), one of the most important sources for the dissolved Nd budget of water masses is riverine input, although most of the dissolved Nd river load is precipitated to form oxyhydroxides in estuarine sediments (Goldstein and Jacobsen 1988; Elderfield *et al.* 1990; Ingri *et al.* 2000). The authigenic ϵNd signal in the EGSL therefore likely represents mainly the unradiogenic ϵNd detrital signatures resulting from the erosion of the Grenvillian metamorphic rocks of the Canadian Shield ($\epsilon\text{Nd} \sim -22$; Farmer *et al.* 2003; Pratte *et al.* 2017) and, to a lesser extent, the early Paleozoic sedimentary rocks of the Appalachian domain on the South Shore, Canadian Maritime Provinces and western coast of Newfoundland ($\epsilon\text{Nd} \sim -11$; Stevenson *et al.* 2008). However, we cannot rule out the possibility that the LCW/NACW ϵNd signatures are present in our authigenic ϵNd signal. Given the high river discharges and detrital influence

in the EGSL, we suggest that the LCW/NACW signal recorded in the EGSL bottom sediments is masked by the ϵNd signatures of continental river inputs (e.g., Casse *et al.* under review). Overall, these results confirm that Nd isotopes and REE distributions obtained from bulk sediment leachates may be used to further understand changes in continental weathering regimes in the EGSL over time.

To highlight the evolution of the sedimentary dynamics in the EGSL over the last 10,000 years, the changes observed in our ϵNd signal and REE concentrations will be discussed below, together with variations in grain size end-members [$\text{Log}(\text{EM2}/\text{EM1})$], bulk mineralogy [phyllosilicates/(plagioclase+ K-feldspar)] and elemental geochemical [$\text{Log}(\text{Zn}/\text{Sr})$] data obtained from the same sediment cores (Casse *et al.* 2017). Based on an end-member modeling analysis (EMMA) of the grain size data for the cores COR0503-CL04-36PC and COR0602-36PC, Casse *et al.* (2017), we used the log-ratio between the end-member EM2 (associated with fine to medium silts, 6-18 μm) and the end-member EM1 (corresponding to the clay, <2 μm) to elucidate down-core grain size variations (silts vs. clay) within the Laurentian Channel detrital sediments and to investigate sediment transfer and transport conditions during the glaciomarine and postglacial sedimentation. Concerning the mineralogical variations, the phyllosilicate ratio (plagioclase+ K-feldspar) allowed us to discriminate between sediments from the South Shore (Paleozoic sedimentary rocks from the Appalachian domain) and sediments from the North Shore (Grenvillian metamorphic rocks). In fact, as suggested in Loring and Nota (1973) and Jaegle (2015), plagioclase and K-feldspars were more abundant along the North Shore, whereas phyllosilicates were more common along the South Shore and in the Canadian Maritime Provinces (on the southwest gulf). In addition, the fact that $\text{Log}(\text{Zn}/\text{Sr})$ ratios reflect the sediment source is based on preferential Zn concentration in phyllosilicate minerals, whereas Sr is associated with plagioclase–K-feldspar minerals (Casse *et al.* 2017).

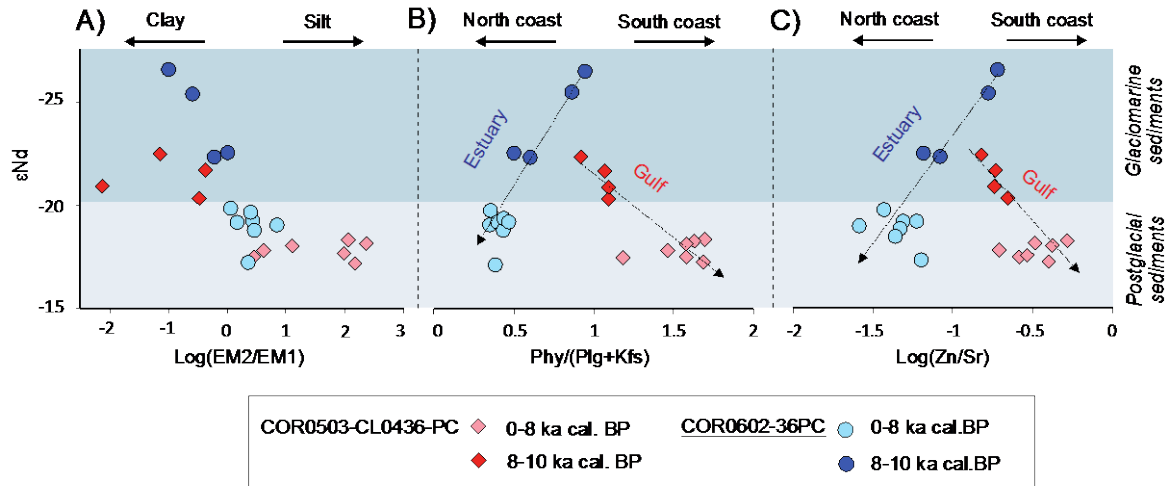


Figure 39. Relationship between ϵ_{Nd} (this study) and (A) $\text{Log}(\text{EM2}/\text{EM1})$, (B) $\text{Phy}/(\text{Plg}+\text{Kfs})$, (C) $\text{Log}(\text{Zn}/\text{Sr})$ ratios for the sediment cores COR0602-36PC (estuary) and COR0503-CL04-36PC (gulf) obtained by Casse *et al.* (2017). The sediment samples are differentiated according to their age.

3.6.2. DEGLACIAL–HOLOCENE SEDIMENT DYNAMICS IN THE ESTUARY AND GULF OF ST. LAWRENCE

During the last deglaciation, the earth's orbital configuration induced a strong summer insolation maximum and winter insolation minimum in the northern hemisphere (Berger and Loutre 1991). This strong boreal summer insolation induced the rapid retreat and ultimate disappearance of the LIS (e.g., Berger and Loutre 1991, Carlson *et al.* 2008, 2009; Montero-Serrano *et al.* 2009, 2011). During this early stage, the rapid hinterland retreat of the LIS triggered major changes in the EGSL system, engendering alterations not only in proglacial drainage, but also in relative sea level due to glacio-isostatic rebound (Dionne 1977; Clark *et al.* 1978; Dyke and Prest 1987; Shaw *et al.* 2002, 2006; Rémillard

et al. 2016). We will first discuss the potential influence of meltwater discharges from the LIS on the sedimentary dynamic in the EGSL. We will then document the sedimentary regime during the Holocene (8.5 cal. ka BP to present) related to changes in postglacial relative sea level variations.

3.6.2.1. INFLUENCE OF MELTWATER DISCHARGES ON THE SEDIMENTARY DYNAMIC (10–8 KA)

Between 10 and 8 ka cal. BP, the sedimentary dynamic in the EGSL was mainly controlled by the meltwater discharge from the rapid retreat of the southeastern margin of the LIS on the Canadian Shield, explaining the very high sedimentation rates ($\sim 300 \text{ cm ka}^{-1}$) observed in the thick, fine-grained sedimentary successions (e.g., Syvitski and Praeg 1989; St-Onge *et al.* 2003, 2008; Casse *et al.* 2017) (Figure 35). This fact is consistent with the conceptual model for the deglaciation of Atlantic Canada proposed by Shaw *et al.* (2006). Around 13 cal. ka BP, the ice sheets were largely terrestrial and huge areas of sea were ice-free, as for instance the Strait of Belle Isle, separating Labrador and Newfoundland, and Anticosti and Magdalen Islands (e.g., Rémillard *et al.* 2016). At 9 cal. ka BP, only the Quebec and Labrador regions were still covered by the LIS, and extensive emerged areas could be found on the Grand Banks and the Scotian Shelf, as well as large parts of the southern Gulf of St. Lawrence (Shaw *et al.* 2006). All these arguments point to evidence of the LIS on the North Shore in the early Holocene (Dyke and Prest 1987; Syvitski and Praeg 1989; Shaw *et al.* 2006), which could account for the huge amount of meltwater discharge into the EGSL. The very unradiogenic ϵNd mean values recorded by cores COR0602-36PC ($\epsilon\text{Nd} = -24.3 \pm 0.1$) and COR0503-CL04-36PC ($\epsilon\text{Nd} = -21.4 \pm 0.2$) before 8 cal. ka BP support the idea that the North Shore represents the primarily source of sediments delivered to the EGSL at that time (Figure 38). The Canadian Shield is

characterized by a very low ϵNd signature ($\epsilon\text{Nd} = -32$; Innocent *et al.* 1997; Stevenson *et al.* 2008). More specifically, sediments originating from the Grenville Province have a low Nd isotopic ratio ($\epsilon\text{Nd} = -22$; Farmer *et al.* 2003; Pratte *et al.* 2017).

The ϵNd vs. $\text{Log}(\text{EM2}/\text{EM1})$ cross-plots reveal a common sedimentary source (Canadian Shield) for the both core COR0602-36PC and core COR0503-CL04-36PC before 8 ka cal. BP (Figure 38A). In the early Holocene, glaciomarine sediments were mainly composed of clay (up to 80%; EM1) in both sediment cores, whereas fine to medium silts (EM2) dominated during the last 8 ka cal. BP. These results support the idea that the rapid hinterland retreat of the southeastern margin of the LIS on the Canadian Shield during deglaciation (10–8 cal. ka BP) induced a sediment-laden meltwater plume coming from the North Shore, leading to the accumulation of fine-grained sediments in the ice-distal zones of the EGSL (Casse *et al.* 2017). The weak hydrodynamic conditions prevailing in these ice-distal glaciomarine environments caused a less turbulent depositional setting and therefore the preferential accumulation of fine-grained sediments.

The ϵNd coupled with phyllosilicates/(plagioclase+K-feldspar) and $\text{Log}(\text{Zn}/\text{Sr})$ ratios suggest a mixed provenance of detrital particles between 10 and 8 cal. ka BP in both cores. The fine-grained glaciomarine sediments in the estuary mainly originated from the North Shore with a noticeable contribution from the South Shore, as evidenced by an increase in phyllosilicates relative to feldspars, a higher $\text{Log}(\text{Zn}/\text{Sr})$ ratio and very unradiogenic ϵNd values (Figure 38B, C). Concurrently in the gulf, the low phyllosilicates/(plagioclase+K-feldspar) and $\text{Log}(\text{Zn}/\text{Sr})$ ratios as well as unradiogenic ϵNd values observed during the early Holocene suggest that the fine-grained glaciomarine sediments mainly originated from the North Shore with a minor influence from the Canadian Maritime Provinces. The increase in feldspars relative to phyllosilicates most likely suggests that the fine-grained glaciomarine sediments in the gulf contain higher proportions of rock flour derived from glacial erosion of the crystalline rocks on the

Canadian Shield (Loring and Nota 1973; Casse *et al.* 2017). These results are coherent with those obtained by Fagel *et al.* (1999), who highlighted the influence of the older Canadian Shield component in the Nd isotopic compositions of the Cartwright Saddle samples (core 91-045-094). The very unradiogenic ϵ_{Nd} values recorded in this core before 8 ka cal. BP are mainly associated with the influence of the Labrador Current, which transports dissolved and particulate elements with a distinctive geochemical signature from the Hudson Strait and the Labrador continental margin (Lacan and Jeandel 2005). Likewise, core MD95-2033 situated in the upper slope of the western Grand Banks (St. Pierre Bank) did not record these very unradiogenic ϵ_{Nd} values during the deglaciation (Figure 34; Figure 39), likely because of the weaker influence of the Labrador Current in this region and/or an increase in the relative flux of the more proximal supplies from the Appalachian Province (Stevenson *et al.* 2008).

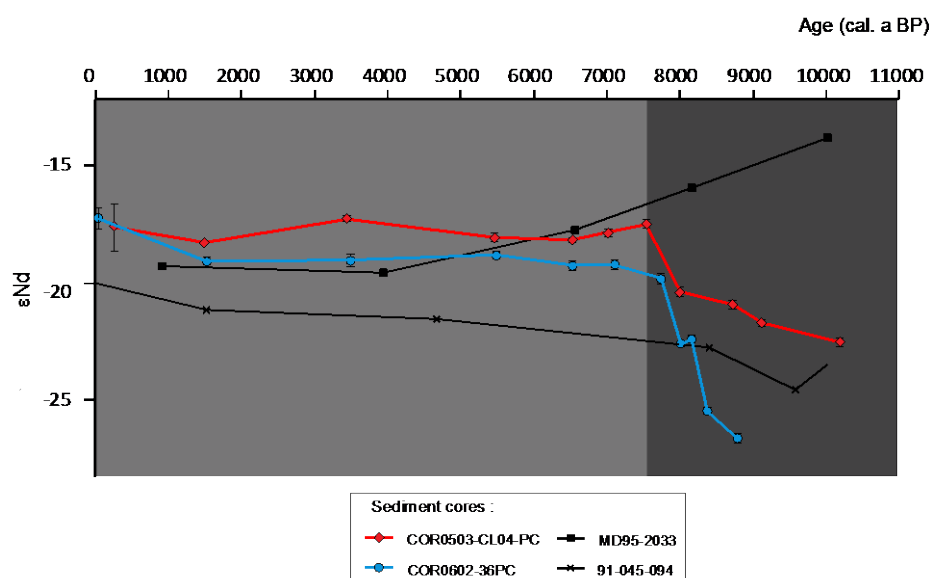


Figure 40. Comparison of Nd isotopic evolution of the cores COR0602-36PC (estuary) and COR0503-CL04-36PC (gulf), studied here, and cores MD95-2033 and 91-045-094, studied by Stevenson *et al.* (2008) and Fagel *et al.* (1999) respectively.

3.6.2.2. SEDIMENTARY REGIME DURING THE HOLOCENE AND ESTABLISHMENT OF THE CURRENT STABLE OCEANIC CONDITIONS (8 CAL. KA BP TO PRESENT)

The decrease in the sedimentation rates from about 300 to 40 cm ka⁻¹ observed at 8 cal. ka BP (Figure 35) provides evidence for a drastic decrease in erosional processes in the EGSL as the LIS margin withdrew from its southeastern-most extent and the meltwater discharges re-routed toward Hudson Bay and Hudson Strait (St-Onge *et al.* 2003, 2011). Because of the reducing LIS meltwater discharge through the St. Lawrence Estuary, we supposed that the variations in Nd isotope, REEs and grain size as well as mineralogical and geochemical signatures observed after 8 cal. ka BP cannot be linked to changes in the extent of the LIS. According to Casse *et al.* (2017), the relative changes in sea level due to glacio-isostatic rebound have driven a significant control on sedimentation in the EGSL. Because changes in relative sea level following the deglaciation were not uniform in eastern Canada (Clark *et al.* 1978), we compared our detrital proxy data with the relative sea level curve that is closest geographically to our two sediment cores (Clark *et al.* 1978; Shaw *et al.* 2002): (i) the Sept-Îles curve on the North Shore was compared with core COR0602-36PC from the estuary (Figure 40A), and (ii) the Port au Port curve on Newfoundland's west coast was compared with core COR0503-CL04-36PC (Figure 40A'). The parallel temporal evolution observed between the RSL curves and our detrital proxies suggests that the glacio-isostatic relative sea level variations have exerted significant control on sedimentation in the EGSL during the mid to late Holocene (Figure 40).

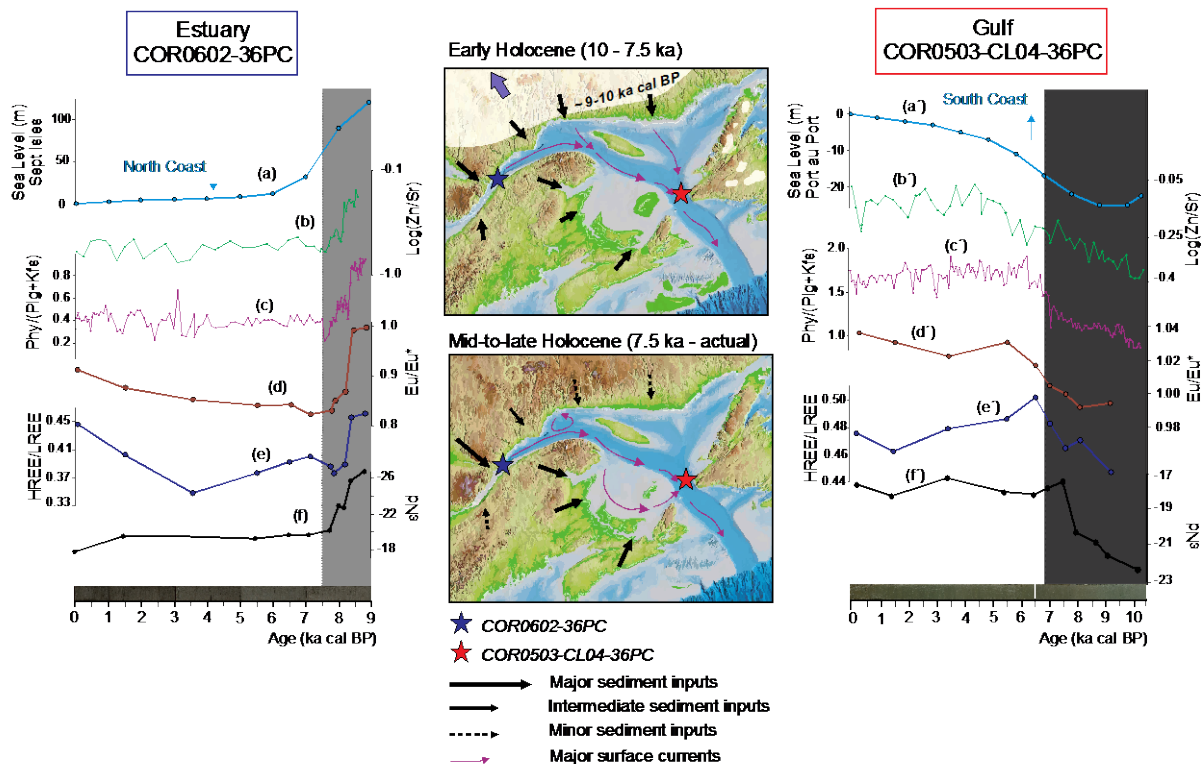


Figure 41. Multiproxy analysis for core COR0602-36PC and core COR0503-CL05-37PC illustrating the evolution of sedimentary dynamics between 10–8 cal. ka BP and since 8 cal. ka BP. The relative sea level variations, $\text{Log}(\text{Zn}/\text{Sr})$, $\text{Phy}/(\text{Plg}+\text{Kfs})$, Eu/Eu^* , HREE/LREE and ϵNd are compared for each sediment core during the Holocene. During the early Holocene, the meltwater discharges induced by the rapid retreat of the LIS on the North Shore appear to be the predominant force acting on the sedimentation (LIS position is schematic for the period from 10 to 9 cal. ka BP; Shaw *et al.* 2002). Beyond 8 cal. ka BP, the sediment dynamic is mainly controlled by variations in the relative sea level.

Between 8 cal. ka BP and the present day, the authigenic Nd isotopic signatures obtained from sediment cores COR0602-36PC and COR0503-CL04-36PC revealed mean ϵNd values of -18.9 ± 0.2 (Figure 40F) and -17.8 ± 0.3 (Figure 40F') respectively, which represent a dominance of unradiogenic ϵNd detrital signatures derived from the erosion of

the Grenvillian metamorphic rocks of the Canadian Shield on the North Shore. However, authigenic ϵNd values are relatively lower (by ~ 1.1 ϵ -units) in the sediment from the estuary compared to the gulf (Figure 39), likely due to their proximity to the unradiogenic North Shore. The authigenic Nd signature in the estuary is essentially delivered by the particulates transported by the riverine inputs from the North Shore, with a minor proportion of sediment from the Appalachian Province ($\sim 14\%$) (Casse *et al.* under review). These more radiogenic values correlate with a concomitant dominance of fine to medium silt particles (EM2) over the last 8 cal. ka BP (Figure 38A). The relative sea level variations following the deglaciation play a critical role in determining the vertical reach of storm surges, wave setup and potential storm impacts on the coast (Forbes *et al.* 2004), which may play a decisive role in the increased erosion and subsequent transport of coarser particles. Furthermore, the mineralogical and geochemical signatures of the sediment from the estuary and the gulf can clearly be distinguished after 8 cal. ka BP (Figure 38B, C). In the gulf, the radiogenic Nd isotope signatures correlate with high phyllosilicates/(plagioclase+K-feldspar) and $\text{Log}(\text{Zn}/\text{Sr})$ ratios, suggesting that detrital sediments are derived primarily from the Canadian Maritime Provinces and the South Shore. Based on the modern surface current circulation patterns in the EGSL, we propose that the Appalachian sediments recorded in core COR0503-CL04-36PC after the deglaciation were principally delivered by the Gaspé Current (Casse *et al.* 2017). The south branch of this current forms the main outflow of the Gulf on the western side of Cabot Strait (Loring and Nota 1973; Dufour and Ouellet 2007) and may therefore have transported Appalachian sediments from the South Shore and Canadian Maritime Provinces to core COR0503-CL04-36PC (Figure 34)

In the lower estuary (COR0602-36PC), the higher ϵNd (with a mean value of -18.9) and low phyllosilicates/(plagioclase+K-feldspar) and $\text{Log}(\text{Zn}/\text{Sr})$ ratios (Figure 38B-C) indicate a detrital sediment provenance mainly derived from the Canadian Shield Province, with the Appalachian Province contributing weakly to overall sedimentation. This

Canadian Shield signature is related to a negative europium anomaly value in the bulk leached sediments (Figure 41). This likely implies that: (1) the mineral phase(s) that are releasing REEs from the host sediments do not possess a Eu anomaly, or that (2) Eu is retained in residual minerals during leaching. However, detrital sediments derived from the Canadian Shield in the estuary are enriched in plagioclase (>40%) than phyllosilicates (<25%; Jaegle 2015; Casse *et al.* 2017) and show a flat to convex down REE pattern with a prominent positive Eu anomaly (Casse *et al.* under review). A positive Eu anomaly is generally attributed to plagioclase presence in the source of REEs, as europium has the tendency to be incorporated preferentially into this mineral (Weill and Drake 1973). Eu^{3+} is commonly reduced to Eu^{2+} during intracrustal partial melting and substitutes for Ca^{2+} within plagioclase feldspar and carbonates (Weill and Drake 1973; Drake 1975), causing enrichment of Eu in plagioclase-rich continental rocks (anorthosite massifs found on the North Shore being an extreme case; REF). Therefore, the negative europium anomaly observed in our leached bulk samples from the lower estuary most likely suggest that Eu is retained in the residual minerals (notably in plagioclase). Indeed, Yan *et al.* (1999) showed that during a sequential leaching experiment of clay-rich glacial till samples from the southern Saskatchewan (Canada), the majority of the REEs (including Eu) were hosted in residual minerals, in agreement to our interpretations. Overall, variations in the negative europium anomaly observed in our sediment cores may be used to indirectly trace plagioclase-rich sediments derived from the Canadian Shield. Thus, the appearance of a noticeable negative europium anomaly after the deglaciation in core COR0602-36PC (average $\text{Eu}/\text{Eu}^* = 0.86$) most likely supports the idea that the Canadian Shield Province represents the primary source for detrital sediments in the lower estuary. These interpretations are consistent with the slightly more radiogenic Sr isotopic values recorded in the estuary sediments, indicating a high contribution of plagioclase in the global sedimentation (Figure 37A). Likewise, the europium anomaly was not observed in the

sediment from the gulf, with a mean Eu/Eu^* value of 1.02, confirming that the Canadian Shield acted as a secondary source in this area after the deglaciation.

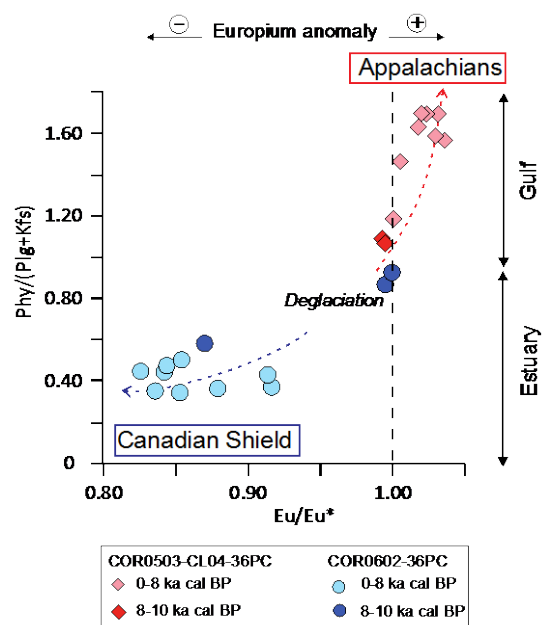


Figure 42. Relationship between $\text{Phyl}/(\text{Plg}+\text{Kfs})$ and $(\text{Eu}/\text{Eu}^*)_n$ for the sediment cores COR0602-36PC (estuary) and COR0503-CL04-36PC (gulf). The sediment samples are differentiated according to their age.

In addition, sediments from the estuary recorded slightly more enriched LREE distribution patterns, notably highlighted by a low HREE/LREE ratio (average, 0.39) compared to the sediment core from the gulf (average, 0.47; Figure 40E, Figure 40E'). This LREE enrichment in sediment from the estuary is characteristic of detrital inputs derived mainly from igneous/metamorphic sources (Bayon *et al.* 2015), notably from Canadian Shield rocks (Shaw *et al.* 1976, 1986; Eade and Fahrig 1971). This result supports the interpretation that the North Shore was the main source of sediment supply in the lower estuary following the deglaciation. Finally, all detrital proxies show few noticeable variations over the last 8 cal. ka BP in both sediment cores, suggesting that the

establishment of modern oceanographic conditions in the EGSL likely occurred during the mid-Holocene.

3.7. SUMMARY AND CONCLUSIONS

Using radiogenic Nd isotopes and REE patterns on bulk sediment leachates from two sediment cores recovered in the Laurentian Channel, we have examined the origin, transport and dynamics of detrital sediments in the EGSL since the deglaciation. Authigenic Nd isotope compositions in the EGSL support the idea that variations in the radiogenic Nd isotopic signal were not controlled by changes in water mass provenance and mixing. Instead, this Nd signal represents mainly unradiogenic ϵNd detrital signatures from the adjacent continents, notably from the erosion of the Grenvillian metamorphic rocks of the Canadian Shield and to a lesser extent, from the early Paleozoic sedimentary rocks of the Appalachian domain. Overall, these data provide additional information related to bulk mineralogical and elemental geochemical records previously published by Casse *et al.* (2017). Their comparison robustly confirms that two sedimentary regimes have operated in the EGSL over the last 10,000 years:

(1) During the early Holocene (10–8 ka cal BP), unradiogenic ϵNd values and REE patterns, associated with high sedimentation rates ($\sim 300 \text{ cm ka}^{-1}$), suggest that much of the sediments were delivered by sediment-laden meltwater discharges from the North Shore, caused by the rapid hinterland retreat of the southeastern margin of the LIS on the Canadian Shield ($\epsilon\text{Nd} = -32$ to -22). The early Paleozoic sedimentary rocks of the Appalachian domain on the South Shore and Canadian Maritime Provinces acted as secondary sources of local influence.

(2) From 8 ka to the present, LIS melting no longer exerted influence on the sediment dynamics in the EGSL and the relative sea level variations following the deglaciation appear as the predominant forces acting on sedimentation in the EGSL during the mid- to late Holocene. In the estuary, a clear europium anomaly combined with LREE enrichment suggests that the sediments are mainly dominated by sources from the North Shore. Conversely, a low europium anomaly and high HREE/LREE ratio indicate that the sediments in the gulf are mainly delivered from the Appalachian Province on the South Shore and Canadian Maritime Provinces via the south branch of the Gaspé Current.

The absence of any major changes in our detrital records over the last 8 cal. ka BP confirms that the onset of the modern sedimentation regime in the EGSL occurred during the mid-Holocene. Finally, authigenic Nd isotope compositions and REE distribution appear to be useful tools to (1) discriminate between different continental sources delivering sediment to the EGSL and adjacent continent shelf and (2) to determinate the possible oceanographic and/or climatic forces acting on sedimentation during the late Quaternary.

3.8. ACKNOWLEDGEMENTS

This research was funded by the FRQ-NT (établissement de nouveaux chercheurs universitaires to J-C Montero-Serrano), ISMER excellence scholarships (M. Casse), as well as by the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) through Discovery Grants to J-C Montero-Serrano and G. St-Onge. We thank the captain, crew and scientists of the COR0503 and COR0602 campaigns on board the R/V Coriolis II. We also thank Mathieu Babin from UQAR-ISMER for his technical support and advice.

3.9. REFERENCES

- Barletta, F., St-Onge, G., Stoner, J.S., Lajeunesse, P. & Locat, J., 2010. A high-resolution Holocene paleomagnetic secular variation and relative paleointensity stack from eastern Canada. *Earth and Planetary Science Letters* 298(1), 162–174. doi:10.1016/j.epsl.2010.07.038
- Bataille, C.P. & Bowen, G.J., 2012. Mapping $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ variations in bedrock and water for large scale provenance studies. *Chemical Geology* 304, 39–52. doi:10.1016/j.chemgeo.2012.01.028
- Bayon, G., German, C.R., Burton, K.W., Nesbitt, R.W. & Rogers, N., 2004. Sedimentary Fe–Mn oxyhydroxides as paleoceanographic archives and the role of aeolian flux in regulating oceanic dissolved REE. *Earth and Planetary Science Letters* 224(3), 477–492. doi:10.1016/j.epsl.2004.05.033
- Bayon, G., Henderson, G.M., Etoubleau, J., Caprais, J.-C., Ruffine, L., Marsset, T., Dennielou, B., Cauquil, E., Voisset, M. & Sultan, N., 2015. U-Th isotope constraints on gas hydrate and pockmark dynamics at the Niger delta margin. *Marine Geology* 370, 87–98. doi:10.1016/j.margeo.2015.10.012
- Berger, A. & Loutre, M.F., 1991. Insolation values for the climate of the last 10 million years. *Quaternary Science Reviews* 10(4), 297–317. doi:10.1016/0277-3791(91)90033-Q
- Blaauw, M. & Christen, J. A., 2011. Flexible paleoclimate age-depth models using an autoregressive gamma process. *Bayesian Analysis* 6(3), 457–474.
- Carlson, A. E., LeGrande, A. N., Oppo, D. W., Came, R. E., Schmidt, G. A., Anslow, F. S. & Obbink, E. A., 2008. Rapid early Holocene deglaciation of the Laurentide ice sheet. *Nature Geoscience* 1(9), 620–624.
- Carlson, A.E., Anslow, F.S., Obbink, E.A., LeGrande, A.N., Ullman, D.J. & Licciardi, J.M., 2009. Surface-melt driven Laurentide Ice Sheet retreat during the early Holocene. *Geophysical Research Letters* 36(24). doi:10.1029/2009GL040948

- Carlson, A.E., Clark, P.U., Haley, B.A., Klinkhammer, G.P., Simmons, K., Brook, E.J. & Meissner, K.J., 2007. Geochemical proxies of North American freshwater routing during the Younger Dryas cold event. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 104(16), 6556–6561.
- Casse, M., Montero-Serrano, J.-C. & St-Onge, G., 2017. Influence of the Laurentide Ice Sheet and relative sea-level changes on sediment dynamics in the Estuary and Gulf of St. Lawrence since the last deglaciation. *Boreas* 46, 541–561. doi:10.1111/bor.12230
- Casse, M., Montero-Serrano, J.-C., St-Onge, G. & Poirier, A. (under review). REE and Nd-Sr isotope compositions of surface sediments from eastern Canada: Extraction of seawater signatures and detrital provenance. *Marine Chemistry*.
- Charlier, B., Namur, O., Bolle, O., Latypov, R. & Duchesne, J.-C., 2015. Fe–Ti–V–P ore deposits associated with Proterozoic massif-type anorthosites and related rocks. *Earth-Science Reviews* 141, 56–81. doi:10.1016/j.earscirev.2014.11.005
- Chen, T.-Y., Frank, M., Haley, B.A., Gutjahr, M. & Spielhagen, R.F., 2012. Variations of North Atlantic inflow to the central Arctic Ocean over the last 14 million years inferred from hafnium and neodymium isotopes. *Earth and Planetary Science Letters* 353, 82–92. doi:10.1016/j.epsl.2012.08.012
- Chen, J., Algeo, T.J., Zhao, L., Chen, Z.-Q., Cao, L., Zhang, L. & Li, Y., 2015. Diagenetic uptake of rare earth elements by bioapatite, with an example from Lower Triassic conodonts of South China. *Earth-Science Reviews* 149, 181–202. doi:10.1016/j.earscirev.2015.01.013
- Clark, J.A., Farrell, W.E. & Peltier, W.R., 1978. Global changes in postglacial sea level: A numerical calculation. *Quaternary Research* 9(3), 265–287. doi:10.1016/0033-5894(78)90033-9
- COHMAP Members, 1988. Climatic changes of the last 18,000 years: observations and model simulations. *Science* 241, 1043–1052.
- Culshaw, N., Brown, T., Reynolds, P.H. & Ketchum, J.W., 2000. Kanairiktok shear zone: the boundary between the Paleoproterozoic Makkovik Province and the Archean Nain Province, Labrador, Canada. *Canadian Journal of Earth Sciences* 37(9), 1245–1257. doi:10.1139/e00-035

- Dionne, J.-C., 1977. La mer de Goldthwait au Québec. *Géographie physique et Quaternaire* 31(1-2), 61. doi:10.7202/1000055ar
- Drake, M.J., 1975. The oxidation state of europium as an indicator of oxygen fugacity. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 39(1), 55–64. doi:10.1016/0016-7037(75)90184-2
- Du, J., Haley, B.A. & Mix, A.C., 2016. Neodymium isotopes in authigenic phases, bottom waters and detrital sediments in the Gulf of Alaska and their implications for paleo-circulation reconstruction. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 193, 14–35. doi:10.1016/j.gca.2016.08.005
- Duchesne, M.J., Pinet, N., Bédard, K., St-Onge, G., Lajeunesse, P., Campbell, D.C. & Bolduc, A., 2010. Role of the bedrock topography in the Quaternary filling of a giant estuarine basin: the Lower St. Lawrence Estuary, Eastern Canada. *Basin Research* 22(6), 933–951. doi:10.1111/j.1365-2117.2009.00457.x
- Dufour, R. & Ouellet, P., 2007: Estuary and Gulf of St. Lawrence Marine Ecosystem Overview and Assessment Report. *Canadian Technical Report of Fisheries and Aquatic Sciences*, 112 pp.
- Dyke, A.S. & Prest, V.K., 1987. Late Wisconsinan and Holocene History of the Laurentide Ice Sheet. *Géographie physique et Quaternaire* 41(2), 237. doi:10.7202/032681ar
- Eade, K. E. & Fahrig, W. F., 1971. Geochemical evolutionary trends of Continental Plates : A preliminary study of the Canadian Shield. *Geol. Surv. Canada Bull.* 179, 51pp.
- Elderfield, H., 1986. Strontium isotope stratigraphy. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 57(1), 71–90. doi:10.1016/0031-0182(86)90007-6
- Elderfield, H., Upstill-Goddard, R. & Sholkovitz, E. R., 1990. The rare earth elements in rivers, estuaries, and coastal seas and their significance to the composition of ocean waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 54(4), 971–991.

- Fagel, N., Innocent, C., Stevenson, R.K. & Hillaire-Marcel, C., 1999. Deep circulation changes in the Labrador Sea since the Last Glacial Maximum: New constraints from Sm-Nd data on sediments. *Paleoceanography* 14(6), 777–788. doi:10.1029/1999PA900041
- Fagel, N., Not, C., Gueibe, J., Mattielli, N. & Bazhenova, E., 2014. Late Quaternary evolution of sediment provenances in the Central Arctic Ocean: mineral assemblage, trace element composition and Nd and Pb isotope fingerprints of detrital fraction from the Northern Mendeleev Ridge. *Quaternary Science Reviews* 92, 140–154. doi:10.1016/j.quascirev.2013.12.011
- Farmer, G.L., Barber, D. & Andrews, J., 2003. Provenance of Late Quaternary ice-proximal sediments in the North Atlantic: Nd, Sr and Pb isotopic evidence. *Earth and Planetary Science Letters* 209(1), 227–243. doi:10.1016/S0012-821X(03)00068-2
- Filippova, A., Frank, M., Kienast, M., Rickli, J., Hathorne, E., Yashayaev, I.M. & Pahnke, K., 2017. Water mass circulation and weathering inputs in the Labrador Sea based on coupled Hf–Nd isotope compositions and rare earth element distributions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 199, 164–184. doi:10.1016/j.gca.2016.11.024
- Forbes, D.L., Parkes, G.S., Manson, G.K. & Ketch, L.A., 2004. Storms and shoreline retreat in the southern Gulf of St. Lawrence. *Marine Geology* 210(1), 169–204. doi:10.1016/j.margeo.2004.05.009
- Frank, M., 2002. Radiogenic isotopes: Tracers of past ocean circulation and erosional input. *Reviews of Geophysics* 40(1). doi:10.1029/2000RG000094
- Freslon, N., Bayon, G., Toucanne, S., Bermell, S., Bollinger, C., Chéron, S., Etoubleau, J., Germain, Y., Khripounoff, A., Ponzevera, E. & Rouget, M.-L., 2014. Rare earth elements and neodymium isotopes in sedimentary organic matter. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 140, 177–198. doi:10.1016/j.gca.2014.05.016
- Galbraith, P. S., Chasse, J., Caverhill, C., Nicot, P., Gilbert, D., Pettigrew, B., Lefavre, D., Brickman, D., Devine, L. & Lafleur, C., 2016. Physical Oceanographic Conditions in the Gulf of St. Lawrence in 2015. *DFO Canadian Science Advisory Secretariat Research Document 2016/056*, 90 pp.

- Garçon, M., Chauvel, C., France-Lanord, C., Limonta, M. & Garzanti, E., 2014. Which minerals control the Nd–Hf–Sr–Pb isotopic compositions of river sediments? *Chemical Geology* 364, 42–55
- Goldstein S. L., O’Nions R. K. & Hamilton P. J., 1984. A Sm–Nd isotopic study of atmospheric dusts and particulates from major river systems. *Earth and planetary Science Letters* 70(2), 221–236.
- Goldstein, S. J. & Jacobsen, S. B., 1988. Rare earth elements in river waters. *Earth and planetary Science Letters* 89(1), 35–47.
- Goldstein, S.L. & Hemming, S.R., 2003. Long-lived isotopic tracers in oceanography, paleoceanography, and ice-sheet dynamics. *Treatise on geochemistry* 6(6), 453–489.
- Gutjahr, M., Frank, M., Stirling, C., Klemm, V., Vandeflierdt, T. & Halliday, A., 2007. Reliable extraction of a deepwater trace metal isotope signal from Fe–Mn oxyhydroxide coatings of marine sediments. *Chemical Geology* 242(3), 351–370. doi:10.1016/j.chemgeo.2007.03.021
- Gutjahr, M., Hoogakker, B.A.A., Frank, M. & McCave, I.N., 2010. Changes in North Atlantic Deep Water strength and bottom water masses during Marine Isotope Stage 3 (45–35 ka BP). *Quaternary Science Reviews* 29(19), 2451–2461. doi:10.1016/j.quascirev.2010.02.024
- Haley, B.A., Frank, M., Spielhagen, R.F. & Fietzke, J., 2008. Radiogenic isotope record of Arctic Ocean circulation and weathering inputs of the past 15 million years: ACEX Pb, Sr, Nd ISOTOPE RECORDS. *Paleoceanography* 23(1).doi:10.1029/2007PA001486
- Henderson, G.M., Martel, D.J., O’Nions, R.K. & Shackleton, N.J., 1994. Evolution of seawater $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ over the last 400 ka: the absence of glacial/interglacial cycles. *Earth and Planetary Science Letters* 128(3–4), 643–651. doi:10.1016/0012-821X(94)90176-7
- Hodell, D.A., Mead, G.A. & Mueller, P.A., 1990. Variation in the strontium isotopic composition of seawater (8 Ma to present) : Implications for chemical weathering rates and dissolved fluxes to the oceans. *Chemical Geology: Isotope Geoscience section* 80(4), 291–307.

- Hoskin, P.W.O. & Ireland, T.R., 2000. Rare earth element chemistry of zircon and its use as a provenance indicator. *Geology* 28(7), 627.
- Ingri, J., Widerlund, A., Land, M., Gustafsson, Ö., Andersson, P. & Öhlander, B., 2000. Temporal variations in the fractionation of the rare earth elements in a boreal river; the role of colloidal particles. *Chemical Geology* 166(1-2), 23–45.
- Innocent, C., Fagel, N., Stevenson, R.K. & Hillaire-Marcel, C., 1997. Sm Nd signature of modern and late Quaternary sediments from the northwest North Atlantic: Implications for deep current changes since the Last Glacial Maximum. *Earth and Planetary Science Letters* 146(3-4), 607–625. doi:10.1016/S0012-821X(96)00251-8
- Jacobsen, S.B. & Wasserburg, G.J., 1980. Sm-Nd isotopic evolution of chondrites. *Earth and Planetary Science Letters* 50(1), 139–155. doi:10.1016/0012-821X(80)90125-9
- Jaegle, M. 2015: Nature et origine des sédiments de surface de l'estuaire du Saint-Laurent. M.Sc. thesis, Université du Québec à Rimouski, 83 pp.
- Jeandel, C., Delattre, H., Grenier, M., Pradoux, C. & Lacan, F., 2013. Rare earth element concentrations and Nd isotopes in the Southeast Pacific Ocean. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 14(2), 328–341.
- Josenhans, H. & Lehman, S., 1999. Late glacial stratigraphy and history of the Gulf of St. Lawrence, Canada. *Canadian Journal of Earth Sciences* 36(8), 1327–1345.
- Jung, S. J. A., Davies, G. R., Ganssen, G. M. & Kroon, D., 2004. Stepwise Holocene aridification in NE Africa deduced from dust-borne radiogenic isotope records. *Earth Planet. Sci. Lett.* 221(1-4), 27-37. doi:10.1016/S0012-821X(04)00095-0.
- Kimoto, A., Nearing, M.A., Shipitalo, M.J. & Polyakov, V.O., 2006. Multi-year tracking of sediment sources in a small agricultural watershed using rare earth elements. *Earth Surface Processes and Landforms* 31(14), 1763–1774. doi:10.1002/esp.1355
- King, L.H. & MacLean, B., 1970. Origin of the outer part of the Laurentian Channel. *Canadian Journal of Earth Sciences* 7(6), 1470–1484.

- Koutitonsky, V. G. & Bugden, G. L., 1991. The physical oceanography of the Gulf of St. Lawrence: a review with emphasis on the synoptic variability of the motion. *The Gulf of St. Lawrence: small ocean or big estuary* 113, 57-90.
- Lacan, F. & Jeandel, C., 2004. Neodymium isotopic composition and rare earth element concentrations in the deep and intermediate Nordic Seas: Constraints on the Iceland Scotland Overflow Water signature. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 5(11).
- Lacan, F. & Jeandel, C., 2005. Neodymium isotopes as a new tool for quantifying exchange fluxes at the continent–ocean interface. *Earth and Planetary Science Letters* 232(3), 245–257. doi:10.1016/j.epsl.2005.01.004
- Lacan, F., Tachikawa, K. & Jeandel, C., 2012. Neodymium isotopic composition of the oceans: A compilation of seawater data. *Chemical Geology* 300, 177–184. doi:10.1016/j.chemgeo.2012.01.019
- Lambelet, M., van de Flierdt, T., Crocket, K., Rehkämper, M., Kreissig, K., Coles, B., Rijkenberg, M.J.A., Gerringa, L.J.A., de Baar, H.J.W. & Steinfeldt, R., 2016. Neodymium isotopic composition and concentration in the western North Atlantic Ocean: Results from the GEOTRACES GA02 section. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 177, 1–29. doi:10.1016/j.gca.2015.12.019
- Levac, E., Lewis, M., Stretch, V., Duchesne, K. & Neulieb, T., 2015. Evidence for meltwater drainage via the St. Lawrence River Valley in marine cores from the Laurentian Channel at the time of the Younger Dryas. *Global and Planetary Change* 130, 47–65. doi:10.1016/j.gloplacha.2015.04.002
- Li, C.-F., Guo, J.-H., Yang, Y.-H., Chu, Z.-Y. & Wang, X.-C., 2014. Single-step separation scheme and high-precision isotopic ratios analysis of Sr–Nd–Hf in silicate materials. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 29(8), 1467. doi:10.1039/C3JA50384D
- Loring, D. H. & Nota, D. J. G., 1964: Recent depositional conditions in the St. Lawrence River and Gulf — A reconnaissance survey. *Marine Geology* 2, 198–235.

- McLennan, S. M., 1989. Rare earth elements in sedimentary rocks: influence of provenance and sedimentary processes. *Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements*, 169-200.
- Martin, E.E., Blair, S.W., Kamenov, G.D., Scher, H.D., Bourbon, E., Basak, C. & Newkirk, D.N., 2010. Extraction of Nd isotopes from bulk deep sea sediments for paleoceanographic studies on Cenozoic time scales. *Chemical Geology* 269(3), 414–431. doi:10.1016/j.chemgeo.2009.10.016
- Mattheus, C.R., Rodriguez, A.B., Greene, D.L., Simms, A.R. & Anderson, J.B., 2007. Control of Upstream Variables on Incised-Valley Dimension. *Journal of Sedimentary Research* 77(3), 213–224. doi:10.2110/jsr.2007.022
- Meyer, I., Davies, G.R. & Stuut, J.-B.W., 2011. Grain size control on Sr-Nd isotope provenance studies and impact on paleoclimate reconstructions: An example from deep-sea sediments offshore NW Africa. *Geophysics, Geosystems* 12(3).doi:10.1029/2010GC003355
- Millot, R., Gaillardet, J., Dupré, B. & Allègre, C.J., 2002. The global control of silicate weathering rates and the coupling with physical erosion: new insights from rivers of the Canadian Shield. *Earth and Planetary Science Letters* 196(1), 83–98.
- Montero-Serrano, J.-C., Frank, N., Colin, C., Wienberg, C. & Eisele, M., 2011. The climate influence on the mid-depth Northeast Atlantic gyres viewed by cold-water corals. *Geophysical Research Letters* 38(19). doi:10.1029/2011GL048733
- Montero-Serrano, J.C., Bout-Roumazeilles, V., Tribovillard, N., Sionneau, T., Riboulleau, A., Bory, A. & Flower, B., 2009. Sedimentary evidence of deglacial megafloods in the northern Gulf of Mexico (Pigmy Basin). *Quaternary Science Reviews* 28(27), 3333–3347. doi:10.1016/j.quascirev.2009.09.011
- Montero-Serrano, J. C., Bout-Roumazeilles, V., Sionneau, T., Tribovillard, N., Bory, A., Flower, B. P. & Billy, I., 2010: Changes in precipitation regimes over North America during the Holocene as recorded by mineralogy and geochemistry of Gulf of Mexico sediments. *Global and Planetary Change* 74(3), 132–143.
- Palmer, M.R. & Elderfield, H., 1985. Sr isotope composition of seawater over the past 75 Myr. *Nature* 314(6011), 526–528. doi:10.1038/314526a0

- Piepgras, D. J. & Wasserburg, G. J., 1987. Rare earth element transport in the western North Atlantic inferred from Nd isotopic observations. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 51(5), 1257–1271.
- Piepgras, D.J. & Jacobsen, S.B., 1992. The behavior of rare earth elements in seawater: Precise determination of variations in the North Pacific water column. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56(5), 1851–1862. doi:10.1016/0016-7037(92)90315-A
- Pinet, N., Brake, V., Campbell, C. & Duchesne, M., 2011. Seafloor and Shallow Subsurface of the St. Lawrence River Estuary. *Geoscience Canada* 38(1).
- Piotrowski, J.A., Larsen, N.K. & Junge, F.W., 2004. Reflections on soft subglacial beds as a mosaic of deforming and stable spots. *Quaternary Science Reviews* 23(9), 993–1000. doi:10.1016/j.quascirev.2004.01.006
- Piper, D. J. W., Mudie, P. J., Fader, G. B., Josenhans, H. W., MacLean, B. & Vilks, G., 1990: Quaternary geology. In Keen, M. J. & Williams, G. L. (eds.): *Geology of the Continental Margin of Eastern Canada*, 475–607. *Geology of Canada, Series 2. Geological Survey of Canada*, Ottawa ON.
- Pourmand, A., Dauphas, N. & Ireland, T.J., 2012. A novel extraction chromatography and MC-ICP-MS technique for rapid analysis of REE, Sc and Y: Revising CI-chondrite and Post-Archean Australian Shale (PAAS) abundances. *Chemical Geology* 291, 38–54. doi:10.1016/j.chemgeo.2011.08.011
- Pratte, S., De Vleeschouwer, F. & Garneau, M., 2017. Geochemical characterization (REE, Nd and Pb isotopes) of atmospheric mineral dust deposited in two maritime peat bogs from the St. Lawrence North Shore (eastern Canada). *Journal of Quaternary Science* 32(5), 617–627.
- Rémillard, A. M., St-Onge, G., Bernatchez, P., Hétu, B., Buylaert, J.-P., Murray, A. S. & Vigneault, B., 2016: Chronology and stratigraphy of the Magdalen Islands archipelago from the last glaciation to the early Holocene: new insights into the glacial and sea-level history of eastern Canada. *Boreas* 45, 604–628.
- Révillon, S., Jouet, G., Bayon, G., Rabineau, M., Dennielou, B., Hémond, C. & Berné, S., 2011. The provenance of sediments in the Gulf of Lions, western Mediterranean Sea. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 12(8). doi:10.1029/2011GC003523

- Rivers, T., Ketchum, J., Indares, A. & Hynes, A., 2002. The High Pressure belt in the Grenville Province: architecture, timing, and exhumation. *Canadian Journal of Earth Sciences* 39(5), 867–893. doi:10.1139/e02-025
- Samson, S.D., Matthews, S., Mitchell, C.E. & Goldman, D., 1995. Tephrochronology of highly altered ash beds: the use of trace element and strontium isotope geochemistry of apatite phenocrysts to correlate K-bentonites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59(12), 2527–2536.
- Shaw, J., 2006. Palaeogeography of Atlantic Canadian continental shelves from the last glacial maximum to the present, with an emphasis on Flemish Cap. *Journal of Northwest Atlantic Fishery Science* 37, 119–126. doi:10.2960/J.v37.m565
- Shaw, J., Gareau, P. & Courtney, R.C., 2002. Palaeogeography of Atlantic Canada 13–0 kyr. *Quaternary Science Reviews* 21(16), 1861–1878.
- Shaw, D. M., Cramer, J. J., Higgins, M. D. & Truscott, M. G., 1986. Composition of the Canadian Precambrian shield and the continental crust of the earth. *Geological Society, London, Special Publications* 24(1), 275–282.
- Shaw, D. M., Dostal, J. & Keays, R. R., 1976. Additional estimates of continental surface Precambrian shield composition in Canada. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 40(1), 73–83.
- Sheng, J., 2001. Dynamics of a buoyancy-driven coastal jet: The Gaspé Current. *Journal of physical oceanography* 31(11), 3146–3162.
- Spivack, A. J. & Wasserburg, G., 1988. Neodymium isotopic composition of the Mediterranean outflow and the eastern North Atlantic. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52(12), 2767–2773.
- Stevenson, R. K., Hollings, P., Meng, X. W. & Hillaire-Marcel, C., 2008. Impact of melting of the Laurentide Ice Sheet on sediments from the upper continental slope off southeastern Canada: evidence from Sm–Nd isotopes. *Canadian Journal of Earth Sciences* 45(11), 1243–1252.
- St-Onge, G., Duchesne, M.J. & Lajeunesse, P., 2011. Marine geology of the St. Lawrence Estuary. IOP Conference Series: *Earth and Environmental Science* 14, 012003. doi:10.1088/1755-1315/14/1/012003

- St-Onge, G., Lajeunesse, P., Duchesne, M.J. & Gagné, H., 2008. Identification and dating of a key Late Pleistocene stratigraphic unit in the St. Lawrence Estuary and Gulf (Eastern Canada). *Quaternary Science Reviews* 27(25), 2390–2400. doi:10.1016/j.quascirev.2008.08.023
- St-Onge, G., Stoner, J.S. & Hillaire-Marcel, C., 2003. Holocene paleomagnetic records from the St. Lawrence Estuary, eastern Canada: centennial- to millennial-scale geomagnetic modulation of cosmogenic isotopes. *Earth and Planetary Science Letters* 209(1), 113–130. doi:10.1016/S0012-821X(03)00079-7
- Syvitski, J.P.M. & Praeg, D.B., 1989. Quaternary Sedimentation in the St. Lawrence Estuary and Adjoining Areas, Eastern Canada: An Overview Based on High-Resolution Seismo-Stratigraphy. *Géographie physique et Quaternaire* 43(3), 291. doi:10.7202/032784ar
- Tachikawa, K., 2003. Neodymium budget in the modern ocean and paleo-oceanographic implications. *Journal of Geophysical Research* 108(C8). doi:10.1029/1999JC000285
- Tanaka, T., Togashi, S., Kamioka, H., Amakawa, H., Kagami, H., Hamamoto, T., Yuhara, M., Orihashi, Y., Yoneda, S., Shimizu, H., Kunimaru, T., Takahashi, K., Yanagi, T., Nakano, T., Fujimaki, H., Shinjo, R., Asahara, Y., Tanimizu, M. & Dragusanu, C., 2000. JNdi-1: a neodymium isotopic reference in consistency with LaJolla neodymium. *Chemical Geology* 168(3), 279–281. doi:10.1016/S0009-2541(00)00198-4
- Tang, C. L. & Bennett, A. S., 1981: Physical Oceanographic Observations in the Northwestern Gulf of St. Lawrence. 127 pp. Data series BI-D-810–6, Bedford Institute of Oceanography, Dartmouth.
- Taylor, S. R., McLennan, S. M., Armstrong, R. L. & Tarney, J., 1981. The composition and evolution of the continental crust: rare earth element evidence from sedimentary rocks. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 381-399.
- Taylor S.R. & McLennan S.M., 1995. The geochemical evolution of the continental crust. *Rev Geophys* 33(2), 241-265.

- Van Breemen, O. & Dallmeyer, R.D., 1984. The scale of Sr isotopic diffusion during post-metamorphic cooling of gneisses in the Inner Piedmont of Georgia, southern Appalachians. *Earth and Planetary Science Letters* 68(1), 141–150.
- Veizer, J., 1989. Strontium Isotopes in Seawater through Time. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 17(1), 141–167. doi:10.1146/annurev.ea.17.050189.001041
- Vinciguerra, V., Stevenson, R., Pedneault, K., Poirier, A., Hélie, J.-F. & Widory, D., 2016. Strontium isotope characterization of wines from Quebec, Canada. *Food Chemistry* 210, 121–128. doi:10.1016/j.foodchem.2016.04.017
- Walker, M.J.C., Berkelhammer, M., Björck, S., Cwynar, L.C., Fisher, D.A., Long, A.J., Lowe, J.J., Newnham, R.M., Rasmussen, S.O. & Weiss, H., 2012. Formal subdivision of the Holocene Series/Epoch: a Discussion Paper by a Working Group of INTIMATE (Integration of ice-core, marine and terrestrial records) and the Subcommission on Quaternary Stratigraphy (International Commission on Stratigraphy). *Journal of Quaternary Science* 27, 649–659. doi:10.1002/jqs.2565
- Webb III, T., Anderson, K.H., Bartlein, P.J. & Webb, R.S., 1998. Late Quaternary climate change in Eastern North America: A comparison of pollen-derived estimates with climate model results. *Quaternary Science Reviews* 17(6), 587–606.
- Weill, D.F. & Drake, M.J., 1973. Europium Anomaly in Plagioclase Feldspar: Experimental Results and Semiquantitative Model. *Science* 180(4090), 1059–1060. doi:10.1126/science.180.4090.1059
- Weis, D., Kieffer, B., Maerschalk, C., Barling, J., de Jong, J., Williams, G.A., Hanano, D., Pretorius, W., Mattielli, N., Scoates, J.S., Goolaerts, A., Friedman, R.M. & Mahoney, J.B., 2006. High-precision isotopic characterization of USGS reference materials by TIMS and MC-ICP-MS: isotopic study of USGS reference materials. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 7(8). doi:10.1029/2006GC001283
- Wilson, D.J., Piotrowski, A.M., Galy, A. & McCave, I.N., 2012. A boundary exchange influence on deglacial neodymium isotope records from the deep western Indian Ocean. *Earth and Planetary Science Letters* 341, 35–47. doi:10.1016/j.epsl.2012.06.009

- Winter, B.L., Johnson, C.M. & Clark, D.L., 1997. Strontium, neodymium, and lead isotope variations of authigenic and silicate sediment components from the Late Cenozoic Arctic Ocean: Implications for sediment provenance and the source of trace metals in seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61(19), 4181–4200.
- Xu, Z., Lim, D., Choi, J., Yang, S. & Jung, H., 2009. Rare earth elements in bottom sediments of major rivers around the Yellow Sea: implications for sediment provenance. *Geo-Marine Letters* 29(5), 291–300. doi:10.1007/s00367-009-0142-x
- Yan, X. P., Kerrich, R. & Hendry, M. J., 1999. Sequential leachates of multiple grain size fractions from a clay-rich till, Saskatchewan, Canada: implications for controls on the rare earth element geochemistry of porewaters in an aquitard. *Chemical Geology*, 158(1), 53-79.
- Zhu, M., Tan, S., Dang, H. & Zhang, Q., 2011. Rare earth elements tracing the soil erosion processes on slope surface under natural rainfall. *Journal of Environmental Radioactivity* 102(12), 1078–1084. doi:10.1016/j.jenvrad.2011.07.007

CONCLUSIONS GÉNÉRALES ET PERSPECTIVES

L'ensemble des données obtenues sur les trois carottes sédimentaires, sur les sédiments de surface ainsi que sur les différents échantillons d'eau de mer a permis de répondre à l'objectif général de la thèse qui consistait à reconstituer la variabilité naturelle climatique et océanographique dans l'EGSL au cours des 10000 dernières années. Par cette étude, nous avons mis en évidence les principaux facteurs océanographiques et climatiques ayant exercé un rôle significatif sur les changements sédimentaires majeurs dans l'EGSL au cours de l'Holocène.

En se basant sur les propriétés physiques des sédiments, sur les analyses minéralogiques, géochimiques et granulométriques, nous avons mis en évidence deux régimes sédimentaires distincts au cours de l'Holocène. Entre 10 et 8,5 ka cal BP, nous avons déterminé que la dynamique sédimentaire était principalement contrôlée par la fonte de la calotte de glace Laurentidienne (Figure 42). Les taux de sédimentation élevés enregistrés au fond du chenal Laurentien montrent l'importance des dépôts sédimentaires acheminés par les décharges d'eau de fonte de l'inlandsis laurentidien. Les valeurs ϵNd très peu radiogéniques et les taux de sédimentation importants confirment la très forte érosion des sédiments de la côte nord en lien avec la déglaciation, tandis que la granulométrie dominée par les argiles témoigne d'un environnement marin distal. Les données de minéralogie et de géochimie indiquent des apports sédimentaires provenant d'un mélange des sources continentales de la côte nord et de la chaîne des Appalaches (Figure 42).

10 - 8,5 ka cal BP :

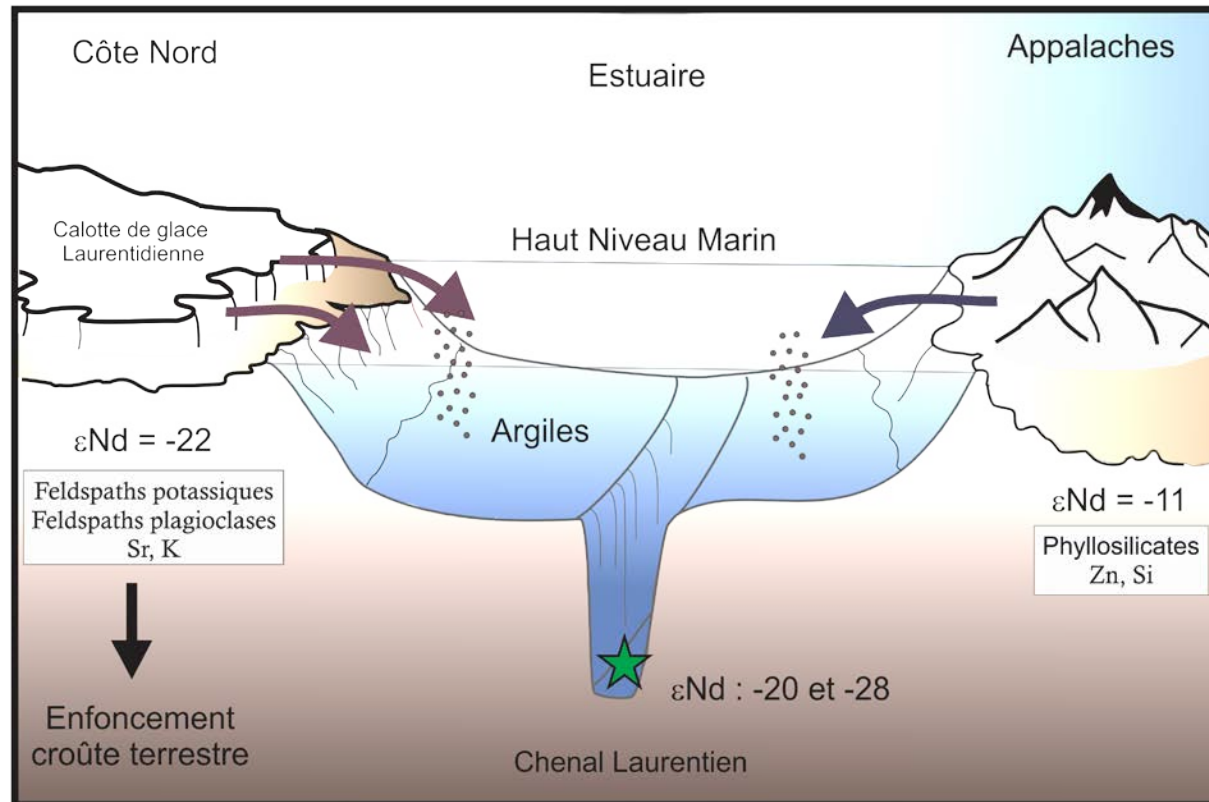


Figure 43. Illustration schématique de la dynamique sédimentaire entre 10 et 8,5 ka cal BP. La fonte de l'inlandsis laurentidien agit comme le forçage principal sur le transport des sédiments au début de l'Holocène. Les très faibles valeurs ϵ_{Nd} enregistrées dans les sédiments et les taux de sédimentation importants enregistrés au début de l'Holocène témoignent du retrait de la calotte de glace LIS sur la Côte Nord. Les données minéralogiques et géochimiques obtenues sur les carottes sédimentaires prélevées au fond du chenal Laurentien témoignent d'un mélange sédimentaire entre les roches provenant de la côte nord et celles issues de la chaîne des Appalaches. La sédimentation essentiellement dominée par des sédiments argileux indique un environnement glacio-marin distal.

8,5 ka cal BP - Actuel :

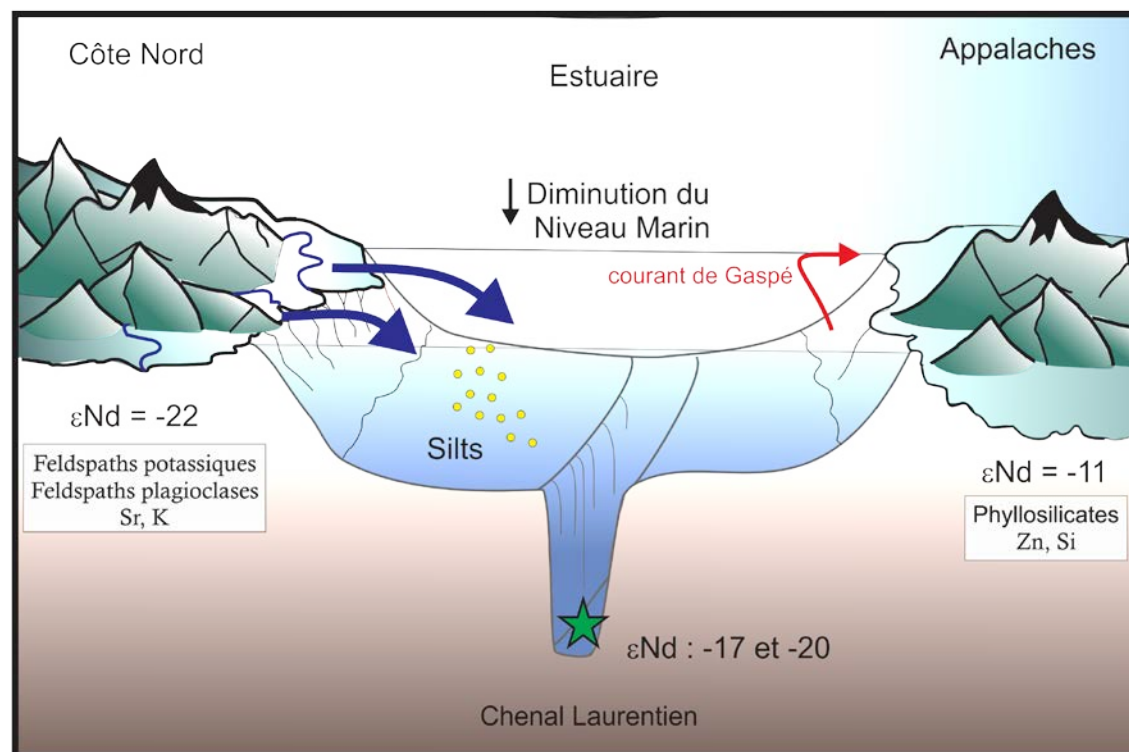


Figure 44. Illustration schématique de la dynamique sédimentaire entre 8,5 ka cal BP et l'actuel. Les variations du NMR agissent comme le forçage principal sur la dynamique sédimentaire dans l'EGSL. Les valeurs ϵNd plus radiogéniques enregistrées dans les sédiments et la chute du taux de sédimentation montrent que le retrait de la calotte de glace LIS n'exerce plus de contrôle significatif sur le transport sédimentaire dans l'EGSL. Les données minéralogiques et géochimiques obtenues sur les carottes sédimentaires prélevées au fond du chenal Laurentien montrent une discrimination des principales sources sédimentaires entre l'estuaire et le golfe. L'apparition d'une sédimentation plus grossière dominée par les silts témoigne de l'installation des conditions océanographiques actuelles avec la mise en place du courant de Gaspé.

D'autre part, nos travaux ont permis de mettre en évidence un changement drastique dans la dynamique sédimentaire à partir de 8,5 ka cal BP. En effet, à partir de 8,5 ka cal BP, la chute du taux de sédimentation enregistré dans les carottes sédimentaires prélevées au fond du chenal Laurentien montre que la fonte de la calotte de glace Laurentidienne n'exerce plus de contrôle sur l'EGSL. Cette hypothèse est confirmée par les valeurs plus radiogéniques ϵ_{Nd} enregistrées dans l'ensemble des sédiments. Ainsi, les variations du NMR liées au rebond isostatique apparaissent comme le forçage principal sur la dynamique sédimentaire. Les données de minéralogie et de granulométrie soulignent une discrimination significative au sein des sources sédimentaires principales à partir de 8,5 ka cal BP. Dans l'estuaire, les sédiments sont principalement originaires de la Côte Nord, alors que dans le golfe les sédiments proviennent essentiellement de la chaîne des Appalaches.

C'est par l'accomplissement des trois objectifs spécifiques de recherche qu'il a été possible de réaliser l'objectif principal. Les trois sous-objectifs étaient : 1) établir la variabilité à long terme de la dynamique sédimentaire dans l'EGSL au cours des derniers 10000 ans, 2) évaluer le potentiel de la composition isotopique en Nd comme traceur de circulation des masses d'eau profondes et/ou des conditions d'altération continentale dans l'EGSL, 3) de reconstituer les conditions d'altération continentale dans l'EGSL au cours des derniers 10000 ans à partir de la composition isotopique en Nd de lixiviats de sédiments. Les grandes conclusions obtenues dans chacun des sous objectifs seront détaillées ci-dessous afin de développer la portée scientifique globale du sujet.

EVOLUTION DE LA DYNAMIQUE SEDIMENTAIRE DANS L'ESTUAIRE ET LE GOLFE DU SAINT-LAURENT DEPUIS 10000 ANS

Les analyses de minéralogie, de géochimie, de granulométrie, ainsi que les propriétés physiques des sédiments menées sur les trois carottes sédimentaires récupérées le long d'un transect ouest-est dans le chenal Laurentien ont permis de reconstituer l'évolution de la dynamique sédimentaire dans l'EGSL, à savoir les changements au sein de l'origine et du transport des sédiments, et cela depuis la dernière déglaciation. Cette analyse multi-traceurs a permis de mettre en évidence deux régimes sédimentaires distincts au cours de l'Holocène.

Au début de l'Holocène, le retrait rapide de la calotte de glace Laurentienne vers les terres a engendré de fortes perturbations au niveau du bassin d'érosion de l'EGSL (Dyke & Prest 1987). Ainsi, entre 10000 et 8000 ans, l'ensemble des données obtenues sur les trois carottes sédimentaires soutient l'hypothèse que la fonte de la calotte de glace Laurentienne est le forçage principal de la dynamique sédimentaire dans l'EGSL. Notre argument est soutenu par les modèles de déglaciation proposés par Shaw *et al.* (2002) qui indiquent la présence de glace sur la Côte-Nord ainsi que sur Terre Neuve au début de l'Holocène. Les données de minéralogie et de géochimie indiquent des sources sédimentaires communes pour les sédiments de l'estuaire et du golfe à la fin de la déglaciation. Le ratio minéralogique $\text{Phy}/(\text{Plg}+\text{Kfs})$ utilisé pour discriminer les apports sédimentaires provenant de la Côte-Nord (riches en feldspaths potassiques et plagioclases) par rapport à ceux de la Côte-Sud (riches en phyllosilicates), révèle des valeurs centrées autour de 1 entre 10 et 8,5 cal ka BP. D'autre part, les propriétés magnétiques des sédiments, indiquées ici par l'indice Pseudo-S ratio, montrent un mélange entre l'hématite et la magnétite dans les sédiments de l'EGSL du début de l'Holocène. L'ensemble de ces résultats confirme un mélange des sources sédimentaires entre la Côte-Nord et la Côte-Sud à la fin de la déglaciation. De plus, les résultats de granulométrie révèlent la dominance d'argile et de silts fins au début de l'Holocène dans toutes les carottes sédimentaires. Cette observation est également confirmée par les faibles valeurs du rapport Zr/Al , indiquant de fortes concentrations en minéraux fins enrichis en aluminosilicates à la base de toutes les carottes sédimentaires. En

s'appuyant sur plusieurs études sédimentologiques (Nota & Loring 1964; Josenhans & Lehman 1999; St-Onge *et al.* 2008, 2011), nous proposons l'hypothèse que les décharges d'eau de fonte provenant de la Côte-Nord associées avec un haut niveau marin (Clark *et al.* 1978), induisent l'accumulation de sédiments fins dans les zones distales de l'EGSL au cours de la déglaciation. En effet, les faibles conditions hydrodynamiques dans ce type d'environnement ont permis des conditions de dépôts moins turbulentes, et par conséquent, une accumulation préférentielle des minéraux argileux.

La réduction drastique du taux de sédimentation de 300 à 40 cm ka⁻¹ observée à ~ 8,5 cal ka BP dans les carottes sédimentaires atteste de la forte diminution des processus d'érosion liés aux importantes décharges d'eau de fonte de la calotte de glace Laurentienne. En effet, suite à la vidange du lac proglaciaire Agassiz-Ojibway vers la baie d'Hudson et au retrait de la marge sud-est de la calotte de glace Laurentienne, les variations observées dans la granulométrie, la minéralogie, la géochimie ainsi qu'au sein des propriétés physiques des sédiments ont été associées aux changements relatifs du niveau marin suite au rebond isostatique postglaciaire (Dionne 1977, Clark *et al.* 1978, Shaw *et al.* 2002, 2006). L'ampleur du soulèvement des masses terrestres lié au rebond isostatique postglaciaire n'était pas uniforme dans le temps et dans l'espace dans la région est du Canada, engendrant des variations du niveau marin relatif différentes autour de la région de l'EGSL (Clark *et al.* 1978). Considérant les variations du niveau marin relatif asynchrones dans l'EGSL, l'ensemble des données obtenues sur les trois carottes sédimentaires ont été discutées en fonction de différentes courbes relatives du niveau marin dans le but d'établir les relations potentielles entre les variations relatives du niveau marin et la dynamique sédimentaire dans l'EGSL au cours des 8 dernières années. Ainsi, les courbes relatives du niveau marin sélectionnées pour chacune des carottes sédimentaires montrent une évolution temporelle similaire avec les traceurs minéralogiques, géochimiques et magnétiques des sédiments associés. Cette observation constitue une des conclusions majeures de cette étude, signifiant ainsi que les variations du niveau marin relatif postglaciaires ont exercé un

contrôle significatif sur l'évolution de la sédimentation dans l'EGSL au cours des 8000 dernières années. De plus, il apparaît une forte discrimination au sein des sources sédimentaires entre la partie estuarienne et le golf du Saint-Laurent à partir des 8000 ans. Dans le golfe, la signature minéralogique et géochimique des sédiments détritiques indique que les sédiments proviennent essentiellement de la Côte-Sud, des provinces maritimes ainsi que de la Côte-Ouest de Terre Neuve. Au contraire, les sédiments étudiés dans l'estuaire ont une signature minéralogique, géochimique et magnétique caractéristique des sédiments provenant de la Côte-Nord.

Pour conclure, les résultats obtenus en réponse à l'objectif 1 indiquent la succession de deux régimes sédimentaires distincts dans l'EGSL au cours de l'Holocène, qui sont respectivement associés aux décharges d'eau de fonte de la calotte de glace Laurentienne (10-8 cal ka BP) ainsi qu'aux changements relatifs du niveau marin postglaciaire (8 cal ka BP à l'actuel). Une autre façon de compléter cette étude serait de réaliser des analyses sur la minéralogie des argiles dans l'ensemble des carottes sédimentaires. Plusieurs études ont mené des analyses à haute résolution temporelle (échelles séculaires à millénaires) sur la fraction argileuse des sédiments afin d'interpréter les changements climatiques abrupts et d'identifier les variations au sein des provenances sédimentaires (Bout-Roumazielle *et al.* 1999; Montero-Serrano *et al.* 2009, 2010b). Les provinces géologiques autour de l'EGSL sont composées de roches caractérisées par différents assemblages minéralogiques, notamment au niveau des argiles qui peuvent être identifiées par la présence plus ou moins grande d'illite, de kaolinite, de chlorite et de smectite (Thoby 2014).



Des analyses de la composition minéralogique de la fraction argileuse d'un ensemble de sédiments provenant des principaux affluents alimentant l'EGSL ainsi que des sédiments marins prélevés dans le chenal Laurentien ont permis d'apporter plus de précision concernant l'origine des sources sédimentaires pouvant délivrer des sédiments argileux vers l'EGSL (Figure 42). Les résultats des diffractogrammes obtenus par diffraction des rayons X ont montré que les sédiments de la Côte-Sud se caractérisent principalement par des pics d'illite et chlorite-kaolinite plus intenses, alors que les sédiments de la Côte-Nord se caractérisent par la présence de forts pics des couches mixtes d'illite/smectite, des pics d'illite et chlorite-kaolinite plus faibles et une forte présence

d'amphibole et feldspaths (Thoby 2014). Ainsi, en se basant sur ces résultats, l'analyse de la minéralogie des argiles dans l'ensemble des carottes sédimentaires permettrait de comparer et de spécifier l'évolution des différentes sources sédimentaires au cours de l'Holocène.

CALIBRATION DE LA COMPOSITION ISOTOPIQUE EN NÉODYME ET EN STRONTIUM

Les compositions isotopiques en Nd (exprimées en ϵ Nd) et en Sr obtenues sur les phases détritiques et authigéniques (oxyhydroxydes de fer et de manganèse) des sédiments marins, forment de puissants traceurs pour reconstituer les changements au sein de l'origine des masses d'eau et l'évolution des conditions d'altération continentale à différentes échelles de temps. Cependant, l'eau de mer étant particulièrement sensible face aux apports particuliers par les rivières, il a fallu tester l'utilisation de ces outils comme traceurs paléocéanographiques dans les milieux estuariens. Ainsi, l'étude des concentrations en REEs et des compositions isotopiques en Nd et en Sr obtenues à partir d'échantillons d'eau de mer et sur la phase authigénique et détritique des sédiments de surface provenant de l'EGSL et du plateau continental de l'est du Canada a permis de répondre à l'objectif 2 de ce projet de recherche.

Les résultats obtenus ont permis de tester la viabilité de la méthode d'extraction des isotopes sur colonnes chromatographiques à fournir un signal authigénique. Ainsi, les analyses menées sur les différents échantillons d'eau de mer et sur la phase authigénique des sédiments de surface ont permis de mettre en évidence un signal isotopique propre à la colonne d'eau dans l'EGSL, notamment grâce à la signature en Sr caractérisée par un ratio $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ typique du signal de l'eau de mer actuel ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} \sim 0,70918$; Palmer & Elderfield

1985; Veizer 1989; Henderson *et al.* 1994). Les valeurs ϵNd obtenues sur les échantillons d'eau de mer (ϵNd variant de $-18,9 \pm 0,35$ à $-21,7 \pm 0,35$) et sur la phase authigénique des sédiments de surface (ϵNd variant de $-16,12 \pm 0,18$ à $-27,18 \pm 0,23$) sont très peu radiogéniques, et n'illustrent pas les valeurs ϵNd des masses d'eau profonde dans l'EGSL (Labrador Current, $\epsilon\text{Nd} = -15$ à -14 ; Lacan & Jeandel 2004; Lacan *et al.* 2012; North Atlantic Current Water, $\epsilon\text{Nd} = -11$ à -10 ; Spivack & Wasserburg 1988; Lacan *et al.* 2012). Sur la base de ces résultats, il apparaît que le signal isotopique authigénique en Nd obtenu dans l'EGSL est avant tout le résultat de l'érosion et de l'altération des roches détritiques du bouclier canadien, notamment de la province de Grenville. Les particules provenant de la Côte-Nord sont essentiellement amenées dans l'EGSL par les rivières. Les profils de concentrations en REEs et la composition isotopique en Nd obtenus dans la colonne d'eau suggèrent que les processus de scavenging contrôlent la distribution des éléments traces dans l'EGSL. En effet, la forte corrélation entre la répartition verticale des concentrations en Nd et la distribution de la matière particulaire en suspension soutient l'idée que les REEs dissous sont adsorbés sur les particules en suspension et ainsi soustraits à la colonne d'eau sous forme d'agrégats. De plus, la formation de glace de mer en hiver dans l'EGSL entraîne un rejet de sel qui peut jouer un rôle significatif sur la distribution de la composition isotopique en Nd dans la colonne d'eau (Haley & Polyak 2013; Haley *et al.* 2008). En effet, l'écoulement des eaux salées plus denses de la surface vers le fond provoque des processus d'homogénéisation, notamment au niveau de la composition isotopique en Nd dans les masses d'eau du Saint-Laurent.

La comparaison de la signature ϵNd obtenue sur la fraction détritique et authigénique des sédiments de surface avec celle des masses d'eau sus-jacentes suggère que le signal isotopique propre aux masses d'eau LCW/NACW est masqué par la signature ϵNd continentale délivrée par les particules en suspension transportées par les rivières. Dans ce contexte, la composition isotopique en Nd extraite sur la fraction authigénique des sédiments de surface révèle que le ϵNd peut être utilisé comme traceur des conditions

d'altération et d'érosion continentales. D'autre part, les valeurs ϵNd et les rapports $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, La/Yb et Gd/Yb obtenus sur les sédiments détritiques de surface permettent d'identifier trois sources sédimentaires distinctes. Premièrement, les sédiments provenant du plateau continental et de la Baie des Chaleur ont une signature isotopique estimée à 61% d'origine Appalachienne, et les 39% restant caractérisant les sédiments de la province de Grenville. Les sédiments prélevés au niveau du chenal Laurentien et du chenal Esquiman enregistrent les mêmes caractéristiques isotopiques que les roches provenant de la province de Grenville sur la Côte-Nord. Ceci n'est pas surprenant car l'apport principal de Nd très peu radiogénique dans l'EGSL est majoritairement délivré par l'érosion des roches provenant du bouclier canadien (Farmer *et al.* 2003). Ainsi les sédiments provenant du chenal Laurentien et du chenal Esquiman sont caractérisés par un mélange d'environ 86% originaire de la province de Grenville et de 14% de la chaîne des Appalaches. Enfin, l'échantillon sédimentaire provenant de la zone sud du plateau continental du Labrador est caractérisé par une valeur ϵNd très peu radiogénique ($\epsilon\text{Nd} = -28,7$) correspondant aux signatures isotopiques caractéristiques du détroit d'Hudson et de la baie de Baffin (Farmer *et al.* 2003). Cette valeur très faible en ϵNd peut être associée aux apports en Nd peu radiogéniques transportés par le courant du Labrador.

Pour conclure, les résultats obtenus en réponse à l'objectif 2 prouvent que les compositions isotopiques en néodyme obtenues dans les fractions authigéniques et détritiques des sédiments de l'EGSL et du plateau continental est-canadien forment de très bons traceurs pour établir les conditions d'altération continentales et retracer les différentes sources sédimentaires. Ces résultats renforcent les travaux de Lambelet *et al.* 2015 et Filippova *et al.* 2017 qui ont montré que la composition isotopique en Nd obtenue sur différentes masses d'eau de l'Atlantique Nord pouvait être fortement influencée par les apports de particules terrigènes issues des marges continentales avoisinantes. Notre étude fournit une base solide pour évaluer la signature isotopique en Nd préservée dans les carottes sédimentaires de l'EGSL de façon à reconstituer et documenter l'évolution et

l'origine des apports sédimentaires en lien avec les changements climatiques, particulièrement lors de la déglaciation, lorsque les décharges d'eau de fonte de la calotte de glace Laurentienne ont grandement influencé la dynamique sédimentaire. Les résultats obtenus au cours de cette étude ont montré que la composition isotopique en Nd obtenue dans les masses d'eau de l'EGSL n'était pas en mesure de fournir le signal authigénique spécifique aux masses d'eau profonde (LC vs. NACW). Sur cette base, il est difficile de reconstituer la variabilité et l'origine des masses d'eau dans l'EGSL grâce aux isotopes du Nd dans l'EGSL. Pour obtenir le signal ϵ_{Nd} spécifique aux masses d'eau qui pénètrent dans l'EGSL par le détroit de Cabot, il pourrait être judicieux de prélever plusieurs échantillons d'eau de mer et de sédiments de surface, à différentes profondeurs, le long d'un transect est-ouest à l'entrée du détroit du Cabot. Ainsi, nous pourrions voir si la présence du plateau continental caractérisé par une bathymétrie peu profonde est un facteur limitant à l'obtention du signal ϵ_{Nd} caractéristique des masses d'eau. Une telle étude permettrait de mettre en évidence les processus géochimiques intervenant à l'interface entre deux milieux (plus connu sous le nom « boundary exchange »; Jeandel *et al.* 2013; Rickli *et al.* 2014; Lambelet *et al.* 2016), notamment les interactions spécifiques entre les masses d'eau et les sédiments de surface en bordure des marges continentales. En effet, les marges continentales forment des zones privilégiées pour la soustraction d'éléments chimiques réactifs, qui peuvent être libérés des sédiments et des particules auxquels ils se sont accrochés pour être transportés vers le large. De cette façon, des échanges d'éléments chimiques qualifiés d'insolubles entre les zones côtières et les océans ouverts sont possibles. Ce phénomène semble majeur à l'échelle mondiale car il a déjà été constaté sur différentes marges continentales avec un contexte géologique, climatique et biologique différent (Lacan & Jeandel 2005a). Comprendre ces échanges permettrait de mettre en évidence les processus géochimiques et les flux de matière à l'interface continent/océan, ce qui est essentiel pour comprendre les interactions entre la chimie de l'océan et le climat. D'autre part, il pourrait être pertinent d'analyser les concentrations des particules terrigènes

transportées par les rivières. En effet, de telles analyses permettraient de comprendre l'importance que jouent les rivières dans l'acheminement des particules jusqu'au milieu estuarien, et de mettre en évidence les processus bio-géochimiques majeurs pouvant intervenir au niveau des échanges particuliers entre les rivières et l'EGSL.

ISOTOPES RADIOGÉNIQUES ET CONCENTRATIONS EN ELEMENTS TRACES ET TERRES RARES COMME TRACEURS DE SOURCES CONTINENTALES DANS L'EGSL

Pour répondre au troisième sous-objectif de cette thèse, les concentrations en éléments traces ainsi que les compositions isotopiques en Nd et Sr de deux carottes sédimentaires prélevées dans l'estuaire (COR0602-36PC) et dans le golfe (COR0503-CL04-36PC) du Saint-Laurent ont été analysées afin de comprendre l'évolution du transport, de l'origine et de la dynamique sédimentaire des sédiments détritiques dans l'EGSL au cours de l'Holocène. Les compositions isotopiques authigéniques en Nd obtenues dans les sédiments de l'EGSL soutiennent l'idée que les variations du signal radiogénique ϵ_{Nd} ne sont pas contrôlées par des changements au sein de la provenance des masses d'eau profondes. En effet, la signature ϵ_{Nd} authigénique reflète plutôt le signal isotopique des continents adjacents, notamment en raison de l'érosion et de l'altération des roches métamorphiques composant le bouclier canadien sur la Côte-Nord, et dans une moindre mesure, des roches sédimentaires Paléozoïque de la chaîne des Appalaches. Les concentrations en éléments traces et terres rares et les compositions isotopiques en Nd et Sr ont été comparées avec les résultats de minéralogie et de géochimie préalablement obtenus sur les mêmes carottes sédimentaires (cf Chapitre 1). Ainsi, la combinaison de l'ensemble des différents traceurs a permis de mettre en évidence avec robustesse deux régimes sédimentaires distincts au cours de l'Holocène, réitérant ainsi l'hypothèse soutenue dans l'objectif 1.

- (1) Au début de l'Holocène (10–8,5 cal ka BP), les signatures en ϵNd obtenues sur la phase authigénique des sédiments montrent une composition isotopique particulièrement faible, avec une valeur moyenne ϵNd de $-24,3 \pm 0,1$ et de $-21,4 \pm 0,2$ pour les carottes de l'estuaire et du golfe, respectivement. Ces valeurs très peu radiogéniques associées aux taux de sédimentation élevés ($\sim 300 \text{ cm ka}^{-1}$; Barletta *et al.* 2010) suggèrent que les sédiments sont principalement délivrés par l'érosion et l'altération des roches de la Côte-Nord. En effet, les décharges d'eau de fontes liées au retrait de la calotte de glace Laurentienne conduisent à une forte altération et érosion des roches métamorphiques constituant le bouclier canadien ($\epsilon\text{Nd} = -32$ à -22 ; Farmer *et al.* 2003; Pratte *et al.* 2017), expliquant les signatures ϵNd très peu radiogéniques enregistrées dans les sédiments.
- (2) Depuis 8,5 cal ka BP, la fonte de la calotte de glace laurentienne n'exerce plus d'influence sur la dynamique sédimentaire dans l'EGSL. En effet, la chute des taux de sédimentation de 300 à 40 cm ka^{-1} observée à 8,5 cal ka BP atteste d'une diminution drastique des processus d'érosion dans l'EGSL en lien avec le déversement des décharges d'eau de fonte de la calotte de glace Laurentienne vers la baie d'Hudson (St-Onge *et al.* 2003, 2011). Dès lors, les variations relatives du niveau marin liées au rebond isostatique post glaciaire apparaissent comme étant le forçage principal exerçant un contrôle sur la dynamique sédimentaire dans l'EGSL. Ainsi, à partir de ce moment, une discrimination significative des sources sédimentaires apparaît entre l'estuaire et le golfe. Dans l'estuaire, un fort enrichissement en LREE ($\text{HREE/LREE} = 0,39$) et une anomalie négative en europium ($\text{Eu/Eu}^* = 0,86$) indique que la Côte-Nord est la principale source sédimentaire. De façon inverse, les sédiments du golfe sont caractérisés par une faible anomalie positive en europium ($\text{Eu/Eu}^* = 1,02$) et un

fort ratio HREE/LREE (= 0,47) attestant que les sédiments sont principalement délivrés par la chaîne des Appalaches et par les provinces maritimes, notamment grâce à la branche sud du courant de Gaspé.

D'autre part, l'absence de variations significatives au sein des différents traceurs détritiques depuis 8 cal ka BP suggère que l'établissement des conditions de sédimentation modernes dans l'EGSL s'est mis en place au cours de l'Holocène moyen. Ainsi, il apparaît que les compositions isotopiques authigéniques en Nd et que la distribution des REE constituent des puissants traceurs pour évaluer l'évolution des différentes sources sédimentaires au cours du temps, et pour identifier les principaux forçages climatiques et/ou océanographiques exerçant un contrôle sur la dynamique sédimentaire dans l'EGSL.

Dans le but d'approfondir cette étude paléoclimatique et de mieux caractériser les différentes sources sédimentaires, il pourrait être pertinent d'analyser les compositions isotopiques en plomb (Pb) et en hafnium (Hf) dans les sédiments de l'EGSL. En effet, en complément des isotopes du Nd, les isotopes du Pb pourraient être utilisés pour évaluer le degré de mélange des différentes sources sédimentaires de même que la contribution de l'érosion continentale (ex., Piegras *et al.* 1984; Piegras & Wasserburg 1987; Goldstein & O'Nions 1981; Albarède & Goldstein 1992 ; Reynolds *et al.* 2006).

Dans l'eau de mer, le Pb est une particule hautement réactive avec un temps de résidence de l'ordre de 20 à 30 ans dans l'océan Atlantique (Henderson & Maier Reimer 2002), ce qui est significativement plus court que le temps de circulation des masses d'eau de l'océan Atlantique et de la circulation thermohaline globale. Ainsi, en raison de son temps de résidence très court dans l'eau de mer, le Pb n'est pas transporté sur de longues distances ou entre différents bassins océaniques. De plus, les apports de particules par les rivières jouent un rôle très important dans le budget du Pb océanique (Frank *et al.* 2002). Ainsi, les enregistrements isotopiques du Pb dissous dans l'eau de mer et dans les

sédiments marins constituent des archives essentielles pour reconstituer l'évolution des apports continentaux locaux (Frank 2002; van de Flierdt *et al.* 2003; Foster & Vance 2006) (Figure 43). Les isotopes radiogéniques lourds tels que le Pb, ont la particularité de ne pas être affectés par la température et l'activité biologique du milieu leur permettant de garder la signature de la roche mère (Revel *et al.* 1996).

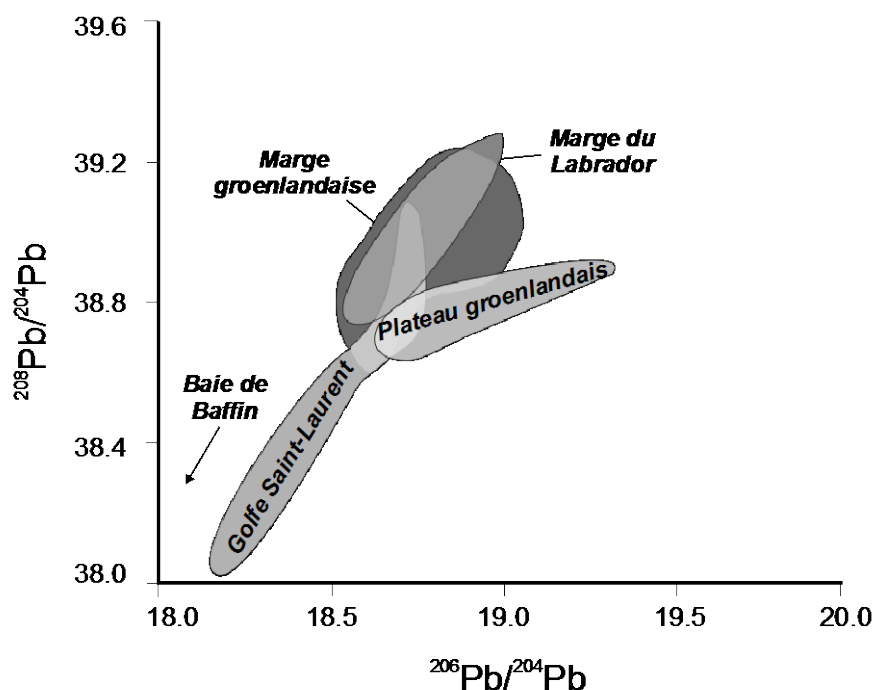


Figure 46. Identification des sources continentales potentielles de Pb à partir des ratios isotopiques $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (modifié de Foster & Vance 2006).

D'autre part, les analyses combinées des isotopes du Nd et du Hf sont largement utilisées pour identifier les différents réservoirs terrestres (van de Flierdt *et al.* 2007) et pour comprendre les processus d'érosion sur les roches silicatées (Bayon *et al.* 2009). Le Hf présente un grand potentiel en tant que traceur paléocéanographique car les roches continentales exposent une gamme très variée de compositions isotopiques et, par

conséquent, l'eau de mer est très sensible aux variations des apports continentaux (Piotrowski *et al.* 2000). A l'échelle mondiale, les deux systèmes isotopiques Lu–Hf et Sm–Nd ont un comportement identique lors des processus de fusion partielle expliquant ainsi leur forte corrélation dans les roches silicatées (Vervoot *et al.* 1999). Ceci est clairement illustré par la corrélation positive entre les isotopes du Nd et du Hf, caractérisée par la « zone terrestre » (Vervoot *et al.* 1999), définie par la plupart des basaltes océaniques, des roches de la croûte continentale et de l'ensemble des sédiments (Bayon *et al.* 2009; Vervoot *et al.* 1999). Cependant, des différences significatives entre les couples géochimiques Lu–Hf et Sm–Nd apparaissent à l'échelle minérale. Alors que Sm et Nd sont incorporés dans des proportions similaires dans la plupart des minéraux, Lu et Hf sont répartis différemment dans chaque phase minérale (Bayon *et al.* 2009). Un fractionnement relativement important entre Lu et Hf apparaît lors de la cristallisation magmatique, qui en fonction du temps et de la désintégration radioactive de ^{176}Lu en ^{176}Hf conduit à des signatures isotopiques en Hf très différentes dans les minéraux. Ce découplage entre les couples géochimiques Lu–Hf et Sm–Nd à l'échelle minérale permet donc de retracer les variations des processus d'érosion, avec des processus qui n'affectent pas l'ensemble de la roche de façon uniforme, mais seulement des phases minérales spécifiques (Bayon *et al.* 2009). De plus, plusieurs études ont montré que les encrustements de fer et de manganèse reflètent de manière fiable la composition isotopique en Hf de l'eau de mer (David *et al.* 2001; Van de Flierdt *et al.* 2004; Bau & Koschinsky 2006). Cependant, dans les encrustements de fer et de manganèse, les rapports isotopiques en Hf sont plus élevés pour une composition isotopique en Nd donnée (Albarède *et al.* 1998). Le découplage observé entre le Hf et Nd est dû à la préservation préférentielle du Hf très peu radiogénique dans les minéraux très résistants aux processus d'érosion (comme par exemple, les zircons; Piotrowski *et al.* 2000). En effet, contrairement au Nd, le Hf est libéré de manière incongruente lors des processus d'érosion (Patchett *et al.* 1984), c'est-à-dire que les différents éléments chimiques qui composent le minéral se dissolvent de manière différentielle lors des

processus d'érosion. Ainsi, l'altération incongruente du Hf permet d'expliquer le décalage observé entre les signatures obtenues sur les encroûtements de fer et de manganèse (Albarède *et al.* 1998; David *et al.* 2001) et celles obtenues dans la croûte continentale et dans les roches mantelliques (Vervoort *et al.* 1999) (Figure 46).

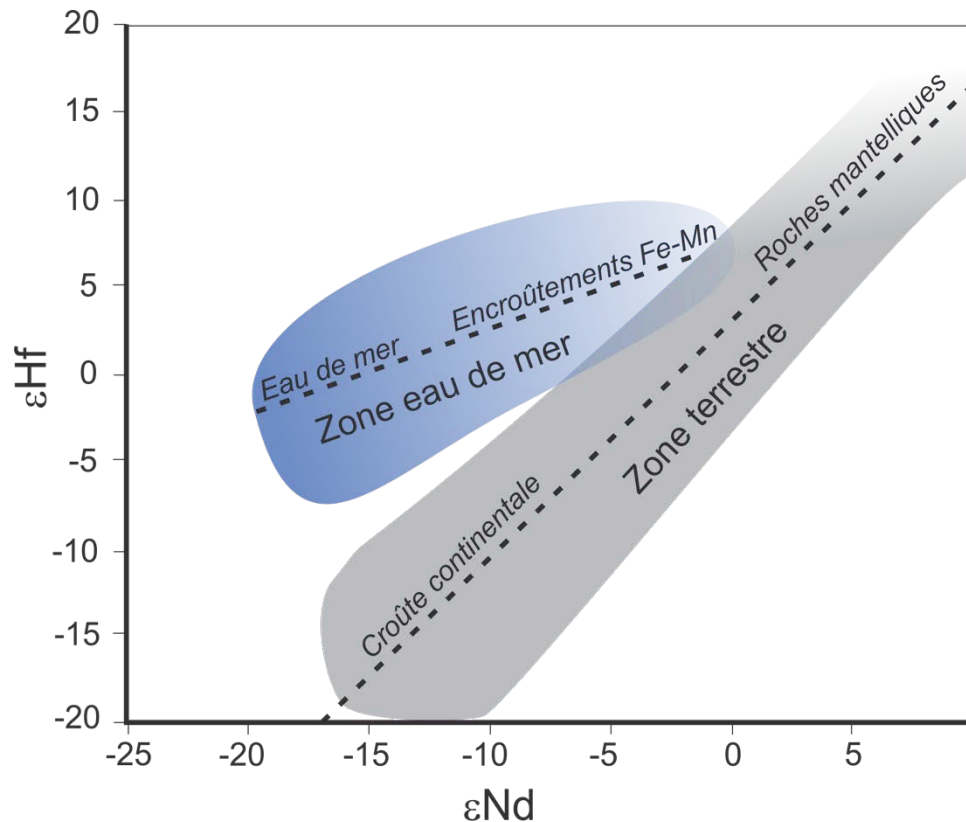


Figure 47. Comparaison des rapports isotopiques ϵ_{Nd} et ϵ_{Hf} dans différents réservoirs terrestres. La compilation des données obtenue à partir de roches mantelliques, de la croûte continentale ainsi que sur des encroûtements de fer et de manganèse et sur des échantillons d'eau de mer a permis de mettre en évidence une zone « eau de mer » et une « zone terrestre » (Godfrey *et al.* 1997 ; Vervoort *et al.* 1999 ; Albarède *et al.* 1998 ; David *et al.* 2001 ; Frank *et al.* 2002).

Finalement, la croûte continentale composant le bouclier canadien, qui représente une des principales sources sédimentaires détritiques pour la région Nord-Ouest de l'océan

Atlantique, héberge une grande quantité de Hf très peu radiogénique qui est libéré dans l'océan principalement au cours des périodes d'intense érosion comme pendant les périodes glaciaires ou post-glaciaires (Patchett *et al.* 1984; Piotrowski *et al.* 2000; Van de Vlierdt 2002, 2004). Par conséquent, la combinaison des isotopes du Nd et du Hf dans la fraction authigénique des sédiments marins de l'EGSL pourrait former un outil puissant pour évaluer les changements d'intensité des processus d'altération et d'érosions passés, notamment lors des phases d'intenses érosions observées au début de l'Holocène dues aux fortes décharges d'eau de fonte de la calotte de glace Laurentienne.

Enfin, les variations observées au sein de nos enregistrements sédimentaires pourraient être comparées et possiblement associées à la variabilité climatique intra-Holocène sur des échelles de temps plus ou moins longues (séculaires à décennales). Il est aujourd'hui très bien reconnu dans la littérature que la période Holocène qui semble stable d'un point de vue climatique, révèle en réalité une variabilité climatique très riche (Debret *et al.*, 2008 ; Mayewski *et al.* 2004 ; Magny, 2004 ; Masson *et al.*, 2000; Migowski *et al.*, 2006 ; Schulz & Paul, 2002). Cette variabilité peut trouver différentes origines dépendamment qu'elle soit générée par des forçages externes, ou au contraire, par des forçages d'origine interne au système climatique. Dans le cas des forçages externes, l'activité solaire et l'insolation sont les principaux paramètres ayant une influence sur le climat. Dans le cas des forçages internes, plusieurs phénomènes tels que les effets de seuil ou les boucles de rétroactions peuvent ajuster et modifier le forçage original. Ainsi, la variabilité climatique holocène dans l'EGSL mise en évidence grâce à l'ensemble des paramètres physiques, géochimiques, minéralogiques et granulométriques obtenus sur les sédiments marins du chenal laurentien pourrait être davantage caractérisée par des analyses en ondelettes (Debret *et al.*, 2007, 2008). En effet, l'utilisation des analyses en ondelettes sur des enregistrements marins permettrait d'étendre l'analyse des forçages internes et externes du climat (Debret *et al.*, 2007, 2008). Ainsi, nous pourrions définir si des phénomènes très bien

reconnus dans l'Atlantique Nord, comme par exemple l'Oscillation Nord Atlantique (NAO), exercent un rôle sur la variabilité climatique holocène dans l'EGSL.

ANNEXE 1

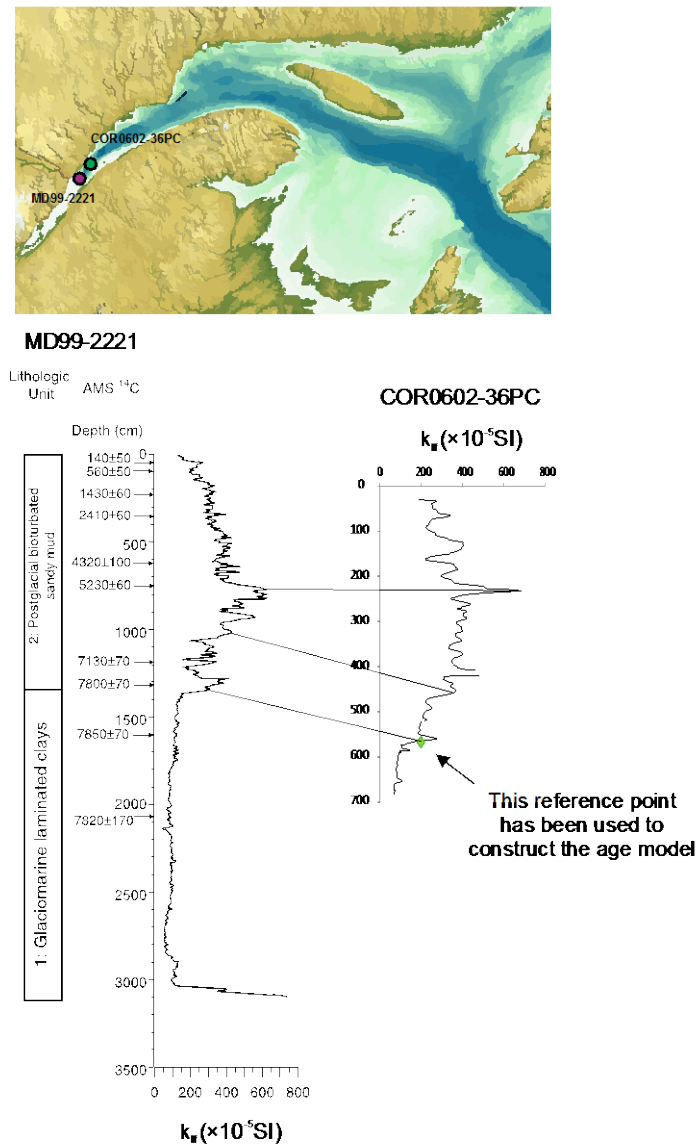


Figure 48. Comparison of magnetic susceptibility profiles of cores MD99-2221 and COR0602-36PC. Correlative magnetic features are indicated. The last age-depth point of core MD99-2221 was used in the age model of core COR0602-36PC.

ANNEXE 2

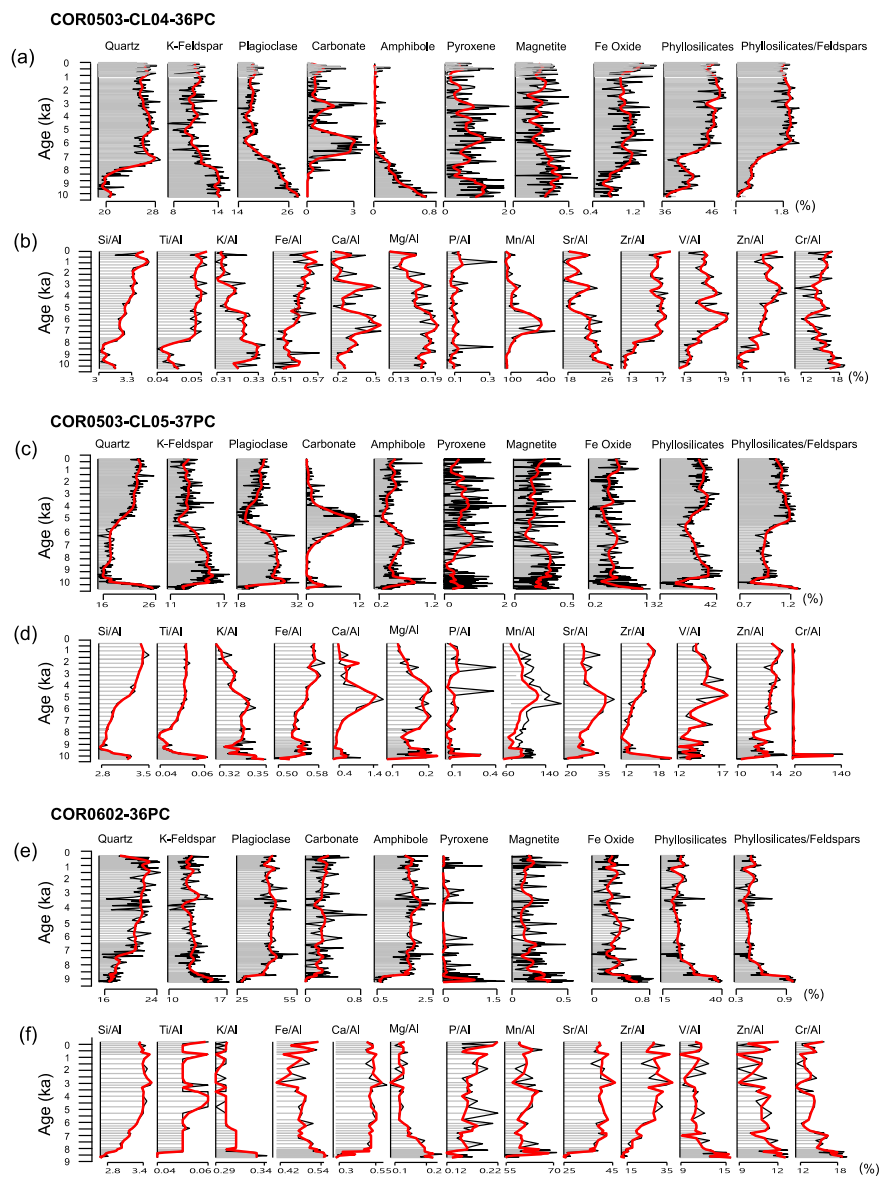


Figure 49. Vertical distribution of the bulk mineralogical and geochemical data obtained on the sedimentary cores COR0503-CL04-36PC (A-B), COR0503-CL05-37PC (C-D) and COR0602-36PC (E-F).

ANNEXE 3

Tableau 4. REE concentrations from the five seawater stations (pmol/kg) and from the detrital (ppm) and authigenic (ppb) phase of marine sediments. REE were normalized to Post Archaean Australian Shale (Pourmand *et al.* 2012).

ANNEXE 4

Tableau 5. Neodymium and strontium isotope composition obtained from the five seawater stations and from leached and detrital sediments.

	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	2 σ	ϵNd	2 σ	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	2 σ
Seawater						
COR1503-07-10m	0.51162	0.00002	-19.77	0.41	0.70921	0.00004
COR1503-07-50m	0.51159	0.00002	-20.44	0.33	0.70915	0.00008
COR1503-07-485m	0.51159	0.00004	-20.50	0.86	0.70918	0.00011
COR1207-003-3m	0.51153	0.00002	-21.69	0.35	0.70920	0.00007
COR1207-003-75m	0.51158	0.00002	-20.69	0.43	0.70918	0.00004
COR1207-003-308m	0.51161	0.00004	-20.10	0.80	0.70921	0.00006
COR1206-030-4m	0.51167	0.00002	-18.88	0.35	0.70918	0.00009
COR1206-030-65m	0.51157	0.00002	-20.86	0.33	0.70925	0.00008
COR1206-030-308m	-	-	-	-	-	-
COR1207-007-5m	-	-	-	-	0.70928	0.00006
COR1207-007-60m	0.51175	0.00002	-17.27	0.45	0.70922	0.00002
COR1207-007-276m	-	-	-	-	0.70926	0.00006
COR1206-025-4m	0.51169	0.00002	-18.41	0.43	0.70923	0.00007
COR1206-025-65m	0.51169	0.00002	-18.51	0.45	0.70937	0.00012
COR1206-025-308m	0.51170	0.00005	-18.23	0.96	0.70921	0.00005
Fe-Mn oxyhydroxides						
<i>Chaleur Bay</i>						
COR0902-16BC	0.51181	0.00001	-16.12	0.18	0.70918	0.00002
<i>Laurentian channel (gulf)</i>						
COR0503-CL03-35BC	0.51174	0.00001	-17.61	0.18	0.70925	0.00003
2003-033-030PC	0.51168	0.00001	-18.63	0.18	0.70917	0.00002
COR0503-CL04-36PC	0.51173	0.00005	-17.64	0.99	0.70916	0.00004
<i>Laurentian channel (estuary)</i>						
COR-0602-043-BC	0.51164	0.00001	-19.41	0.16	0.70925	0.00003
COR0602-045BC	0.51156	0.00002	-21.02	0.31	0.70910	0.00005
COR0602-36PC	0.51175	0.00002	-17.27	0.43	0.70975	0.00004
COR0503-HONOI-14BC	0.51166	0.00001	-19.17	0.17	0.70870	0.00002
<i>Continental shelf</i>						
COR1004-ECL-BC	0.51165	0.00001	-19.35	0.19	0.70920	0.00002
COR1002-27BC	0.51170	0.00002	-18.38	0.47	0.70930	0.00002
<i>Esquiman channel</i>						
COR1004-CE-BC	0.51158	0.00001	-20.73	0.15	0.70938	0.00001
<i>Cartwright Saddle</i>						
MD99-2236	0.51124	0.00001	-27.18	0.23	0.70973	0.00001
Detrital						
<i>Chaleur Bay</i>						
COR0902-16BC	0.51190	0.00001	-14.30	0.13	0.72708	0.00001
<i>Laurentian channel (gulf)</i>						
COR0503-CL03-35BC	0.51182	0.00001	-15.96	0.23	0.72621	0.00002
2003-033-030PC	0.51184	0.00001	-15.65	0.18	0.72525	0.00003
<i>Laurentian channel (estuary)</i>						
COR0602-043-BC	0.51155	0.00001	-21.22	0.17	0.72068	0.00002
COR0602-045BC	0.51152	0.00001	-21.83	0.12	0.72178	0.00002
COR0503-HONOI-14BC	0.51168	0.00001	-18.71	0.12	0.72160	0.00001
<i>Continental shelf</i>						
COR1004-ECL-BC	0.51187	0.00001	-14.89	0.14	0.72083	0.00002
COR1002-27BC	0.51183	0.00001	-15.80	0.14	0.71475	0.00002
<i>Esquiman channel</i>						
COR1004-CE-BC	0.51162	0.00001	-19.87	0.15	0.72607	0.00001
<i>Cartwright Saddle</i>						
MD99-2236	0.51117	0.00001	-28.72	0.17	0.73062	0.00002

ANNEXE 5

Tableau 6. REE concentrations obtained from the authigenic phase of the two sediment cores COR0602-36PC (estuary) and COR0503-CL04-36PC (gulf). The ratio $(\text{HREE/LREE})_n = (\text{Tm} + \text{Yb} + \text{Lu})_n / (\text{La} + \text{Ce} + \text{Pr} + \text{Nd})_n$, $(\text{MREE})^*_n = (2[\text{Gd} + \text{Tb} + \text{Dy}]_n / [\text{HREE} + \text{LREE}]_n)$ and $(\text{Eu/Eu}^*)_n = (2 * \text{Eu})_n / (\text{Sm} + \text{Ga})_n$ are reported. All the REE were normalized to Post Archaean Australian Shale (PAAS, Pourmand *et al.* 2012).

Name	Section	Age (yr)	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	MREE*	LREE	HREE	HREE/LREE	Eu/Eu*	Log(Al/Nd)
COR0503-CL04-36PC	KL-2-3	10	0.15	0.19	0.17	0.18	0.19	0.21	0.22	0.19	0.15	0.14	0.13	0.11	0.09	0.08	1.95	0.69	0.28	0.41	1.02	1.74
COR0503-CL04-36PC	KL-27-28	226	0.16	0.19	0.18	0.19	0.20	0.23	0.24	0.21	0.18	0.17	0.15	0.13	0.11	0.10	2.00	0.72	0.34	0.48	1.04	1.66
COR0503-CL04-36PC	IJ-75-76	1530	0.14	0.18	0.17	0.17	0.19	0.21	0.22	0.19	0.16	0.15	0.14	0.11	0.10	0.09	2.00	0.66	0.31	0.46	1.03	1.63
COR0503-CL04-36PC	GH-65-66	3432	0.16	0.20	0.18	0.19	0.21	0.23	0.24	0.22	0.18	0.17	0.15	0.13	0.12	0.11	2.00	0.73	0.35	0.48	1.02	1.62
COR0503-CL04-36PC	EF-60-61	5491	0.17	0.20	0.19	0.20	0.21	0.24	0.25	0.22	0.19	0.18	0.16	0.13	0.12	0.11	1.96	0.76	0.37	0.49	1.03	1.51
COR0503-CL04-36PC	EF-120-121	6491	0.16	0.20	0.18	0.19	0.20	0.22	0.24	0.21	0.18	0.17	0.15	0.13	0.12	0.11	1.93	0.73	0.37	0.50	1.02	1.50
COR0503-CL04-36PC	EF-145-146	6995	0.17	0.20	0.19	0.20	0.21	0.23	0.24	0.21	0.18	0.17	0.15	0.13	0.12	0.11	1.88	0.76	0.37	0.48	1.00	1.54
COR0503-CL04-36PC	CD-25-26	7548	0.16	0.18	0.17	0.18	0.18	0.19	0.21	0.18	0.15	0.15	0.13	0.11	0.11	0.10	1.84	0.68	0.32	0.46	1.00	1.61
COR0503-CL04-36PC	CD-65-66	8051	0.14	0.16	0.15	0.15	0.16	0.17	0.18	0.16	0.13	0.13	0.12	0.10	0.10	0.09	1.84	0.59	0.28	0.47	0.99	1.72
COR0503-CL04-36PC	AB-15-16	9128	0.12	0.15	0.13	0.13	0.13	0.14	0.15	0.13	0.11	0.11	0.10	0.08	0.08	0.08	1.73	0.54	0.24	0.45	0.99	1.82
COR0602-36PC	IJ-8-9	65	0.13	0.17	0.16	0.17	0.17	0.16	0.18	0.16	0.13	0.12	0.12	0.10	0.09	0.09	1.75	0.63	0.28	0.44	0.91	1.72
COR0602-36PC	GH-25-26	1507	0.15	0.18	0.18	0.19	0.19	0.17	0.20	0.16	0.14	0.13	0.12	0.10	0.09	0.09	1.75	0.70	0.28	0.40	0.88	1.64
COR0602-36PC	GH-115-116	3562	0.10	0.12	0.12	0.12	0.12	0.10	0.12	0.10	0.08	0.08	0.07	0.06	0.06	0.05	1.71	0.46	0.16	0.35	0.85	1.50
COR0602-36PC	EF-40-41	5510	0.17	0.21	0.21	0.22	0.21	0.19	0.23	0.19	0.15	0.14	0.13	0.11	0.10	0.10	1.71	0.82	0.31	0.38	0.84	1.47
COR0602-36PC	EF-85-86	6485	0.17	0.20	0.21	0.22	0.21	0.18	0.22	0.19	0.15	0.14	0.13	0.11	0.11	0.10	1.70	0.80	0.31	0.39	0.84	1.51
COR0602-36PC	EF-115-116	7124	0.18	0.20	0.21	0.22	0.21	0.18	0.22	0.19	0.15	0.14	0.13	0.11	0.11	0.10	1.69	0.81	0.32	0.40	0.83	1.51
COR0602-36PC	CD-10-11	7740	0.18	0.20	0.21	0.21	0.20	0.18	0.22	0.18	0.14	0.13	0.13	0.11	0.10	0.10	1.66	0.80	0.31	0.38	0.84	1.61
COR0602-36PC	CD-65-66	7796	0.19	0.21	0.21	0.21	0.20	0.18	0.21	0.17	0.14	0.13	0.12	0.10	0.10	0.10	1.60	0.82	0.31	0.37	0.85	1.68
COR0602-36PC	CD-110-111	8162	0.18	0.21	0.20	0.21	0.20	0.18	0.22	0.18	0.14	0.13	0.13	0.11	0.10	0.10	1.62	0.81	0.31	0.39	0.87	1.71
COR0602-36PC	AB-18-19	8359	0.18	0.20	0.20	0.20	0.20	0.21	0.22	0.18	0.15	0.14	0.13	0.12	0.12	0.12	1.68	0.78	0.35	0.46	0.99	1.68
COR0602-36PC	AB-139-140	8773	0.20	0.21	0.22	0.22	0.22	0.23	0.24	0.20	0.17	0.16	0.15	0.13	0.13	0.13	1.71	0.85	0.39	0.46	1.00	1.69

ANNEXE 6

Tableau 7. Neodymium and strontium isotopic composition obtained from the bulk leached sediments of the two sedimentary cores COR0602-36PC (estuary) and COR0503-CL04-36PC (gulf).

Name	Section	Age (yr)	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	2σ	ϵNd	2σ
COR0503-CL04-36PC	KL-27-28	250	0.70916	0.00004	-17.64	0.99
COR0503-CL04-36PC	IJ-75-76	1489	0.70916	0.00004	-18.30	0.10
COR0503-CL04-36PC	GH-65-66	3445	0.70909	0.00004	-17.29	0.14
COR0503-CL04-36PC	EF-60-61	5459	0.70910	0.00001	-18.08	0.21
COR0503-CL04-36PC	EF-120-121	6529	0.70911	0.00006	-18.20	0.13
COR0503-CL04-36PC	EF-145-146	7015	0.70908	0.00002	-17.87	0.19
COR0503-CL04-36PC	CD-25-26	7534	0.70909	0.00002	-17.50	0.16
COR0503-CL04-36PC	CD-65-66	8001	0.70907	0.00002	-20.38	0.21
COR0503-CL04-36PC	CD-130-131	8722	0.70916	0.00002	-20.95	0.18
COR0503-CL04-36PC	AB-15-16	9119	0.70915	0.00001	-21.71	0.15
COR0503-CL04-36PC	AB-135-136	10188	0.70913	0.00002	-22.52	0.19
COR0602-36PC	IJ-5-6	36	0.70975	0.00004	-17.27	0.43
COR0602-36PC	GH-25-26	1524	0.70963	0.00002	-19.10	0.17
COR0602-36PC	GH-115-116	3486	0.70975	0.00004	-19.05	0.27
COR0602-36PC	EF-40-41	5486	0.70993	0.00003	-18.81	0.16
COR0602-36PC	EF-85-86	6527	0.70994	0.00001	-19.28	0.18
COR0602-36PC	EF-115-116	7107	0.70997	0.00002	-19.23	0.19
COR0602-36PC	CD-10-11	7740	0.71037	0.00004	-19.81	0.21
COR0602-36PC	CD-65-66	8007	0.71038	0.00002	-22.58	0.11
COR0602-36PC	CD-110-111	8162	0.71044	0.00002	-22.41	0.16
COR0602-36PC	AB-18-19	8369	0.71052	0.00002	-25.45	0.13
COR0602-36PC	AB-139-140	8786	0.71064	0.00002	-26.61	0.20

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Aitchison, J., 1986. The statistical analysis of compositional data.
- Aitchison, J., 1990. Relative variation diagrams for describing patterns of compositional variability. *Mathematical Geology* 22, 487–511. doi:10.1007/BF00890330
- Albarède, F., Goldstein, S.L., 1992. World map of Nd isotopes in sea-floor ferromanganese deposits. *Geology* 20, 761. doi:10.1130/0091-7613(1992)020<0761:WMONII>2.3.CO;2
- Albarède, F., Simonetti, A., Vervoort, J.D., Blichert-Toft, J., Abouchami, W., 1998. A Hf-Nd isotopic correlation in ferromanganese nodules. *Geophysical Research Letters* 25, 3895–3898. doi:10.1029/1998GL900008
- Allègre, C., 1996. Sr-Nd-Pb isotope systematics in Amazon and Congo River systems: constraints about erosion processes. *Chemical Geology* 131, 93–112. doi:10.1016/0009-2541(96)00028-9
- Arsouze, T., Dutay, J.-C., Lacan, F., Jeandel, C., 2009. Reconstructing the Nd oceanic cycle using a coupled dynamical – biogeochemical model. *Biogeosciences* 6, 2829–2846. doi:10.5194/bg-6-2829-2009
- Arsouze, T., Dutay, J.-C., Lacan, F., Jeandel, C., 2007. Modeling the neodymium isotopic composition with a global ocean circulation model. *Chemical Geology* 239, 165–177. doi:10.1016/j.chemgeo.2006.12.006
- Babin, M., Therriault, J.-C., Legendre, L., Nieke, B., Reuter, R., Condal, A., 1995. Relationship between the maximum quantum yield of carbon fixation and the minimum quantum yield of chlorophyll a in vivo fluorescence in the Gulf of St. Lawrence. *Limnology and Oceanography* 40, 956–968. doi:10.4319/lo.1995.40.5.0956

- Bard, E., 1998. Geochemical and geophysical implications of the radiocarbon calibration. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62, 2025–2038. doi:10.1016/S0016-7037(98)00130-6
- Barletta, F., St-Onge, G., Stoner, J.S., Lajeunesse, P., Locat, J., 2010. A high-resolution Holocene paleomagnetic secular variation and relative paleointensity stack from eastern Canada. *Earth and Planetary Science Letters* 298, 162–174. doi:10.1016/j.epsl.2010.07.038
- Bayon, G., Burton, K.W., Soulet, G., Vigier, N., Dennielou, B., Etoubleau, J., Ponzevera, E., German, C.R., Nesbitt, R.W., 2009. Hf and Nd isotopes in marine sediments: Constraints on global silicate weathering. *Earth and Planetary Science Letters* 277, 318–326. doi:10.1016/j.epsl.2008.10.028
- Bayon, G., German, C.R., Boella, R.M., Milton, J.A., Taylor, R.N., Nesbitt, R.W., 2002. An improved method for extracting marine sediment fractions and its application to Sr and Nd isotopic analysis. *Chemical Geology* 187, 179–199.
- Bayon, G., German, C.R., Burton, K.W., Nesbitt, R.W., Rogers, N., 2004. Sedimentary Fe–Mn oxyhydroxides as paleoceanographic archives and the role of aeolian flux in regulating oceanic dissolved REE. *Earth and Planetary Science Letters* 224, 477–492. doi:10.1016/j.epsl.2004.05.033
- Bernatchez, P., Université du Québec à Rimouski, Laboratoire de dynamique et de gestion intégrée des zones côtières, 2008. Sensibilité des côtes et vulnérabilité des communautés du golfe du Saint-Laurent aux impacts des changements climatiques. Laboratoire de dynamique et de gestion intégrée des zones côtières, Université du Québec à Rimouski, Rimouski.
- Bertram, C.J., Elderfield, H., Aldridge, R.J., Conway Morris, S., 1992. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ and REEs in Silurian phosphatic fossils. *Earth and Planetary Science Letters* 113, 239–249. doi:10.1016/0012-821X(92)90222-H
- Bau, M., Koschinsky, A., 2006. Hafnium and neodymium isotopes in seawater and in ferromanganese crusts: The “element perspective”. *Earth and Planetary Science Letters* 241, 952–961. doi:10.1016/j.epsl.2005.09.067
- Blaauw, M., Christen, J.A., 2011. Flexible paleoclimate age-depth models using an autoregressive gamma process. *Bayesian Analysis* 6, 457–474. doi:10.1214/11-BA618

- Blott, S.J., Pye, K., 2001. GRADISTAT: a grain size distribution and statistics package for the analysis of unconsolidated sediments. *Earth Surface Processes and Landforms* 26, 1237–1248. doi:10.1002/esp.261
- Bourgault, D., Cyr, F., Galbraith, P.S., Pelletier, E., 2012. Relative importance of pelagic and sediment respiration in causing hypoxia in a deep estuary. *Journal of Geophysical Research: Oceans* 117, 1978–2012.
- Bourgault, D., Koutitonsky, V.G., 1999. Real-time monitoring of the freshwater discharge at the head of the St. Lawrence Estuary. *Atmosphere-Ocean* 37, 203–220. doi:10.1080/07055900.1999.9649626
- Bout-Roumazeilles, V., Cortijo, E., Labeyrie, L., Debrabant, P., 1999. Clay mineral evidence of nepheloid layer contributions to the Heinrich layers in the northwest Atlantic. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 146, 211–228.
- Braun, J.-J., Viers, J., Dupré, B., Polve, M., Ndam, J., Muller, J.-P., 1998. Solid/Liquid REE Fractionation in the Lateritic System of Goyoum, East Cameroon: The Implication for the Present Dynamics of the Soil Covers of the Humid Tropical Regions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62, 273–299. doi:10.1016/S0016-7037(97)00344-X
- Broecker, W.S., Peng, T.-H., Beng, Z., 1982. Tracers in the Sea. Lamont-Doherty Geological Observatory, Columbia University.
- Bugden, G. L., 1991. Changes in the temperature-salinity characteristics of the deeper waters of the Gulf of St. Lawrence over the past several decades. *Can. Spec. Publ. Fish. Aquat. Sci., J.-C.*
- Casse, M., Montero-Serrano, J.-C., St-Onge, G., 2017. Influence of the Laurentide Ice Sheet and relative sea-level changes on sediment dynamics in the Estuary and Gulf of St. Lawrence since the last deglaciation. *Boreas*. doi:10.1111/bor.12230
- Cauchon-Voyer, G., Locat, J., Leroueil, S., St-Onge, G., Demers, D., 2011. Large-scale subaerial and submarine Holocene and recent mass movements in the Betsiamites area, Quebec, Canada. *Engineering Geology* 121, 28–45. doi:10.1016/j.enggeo.2011.04.011
- Cazenave, A., Cozannet, G.L., 2014. Sea level rise and its coastal impacts. *Earth's Future* 2, 15–34. doi:10.1002/2013EF000188

- Chen, T.-Y., Frank, M., Haley, B.A., Gutjahr, M., Spielhagen, R.F., 2012. Variations of North Atlantic inflow to the central Arctic Ocean over the last 14 million years inferred from hafnium and neodymium isotopes. *Earth and Planetary Science Letters* 353, 82–92. doi:10.1016/j.epsl.2012.08.012
- Clark, J.A., Farrell, W.E., Peltier, W.R., 1978. Global changes in postglacial sea level: A numerical calculation. *Quaternary Research* 9, 265–287. doi:10.1016/0033-5894(78)90033-9
- Cloutier, V., Lefebvre, R., Therrien, R., Savard, M.M., 2008. Multivariate statistical analysis of geochemical data as indicative of the hydrogeochemical evolution of groundwater in a sedimentary rock aquifer system. *Journal of Hydrology* 353, 294–313. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2008.02.015>
- Copard, K., Colin, C., Frank, N., Jeandel, C., Montero-Serrano, J.-C., Reverdin, G., Ferron, B., 2011. Nd isotopic composition of water masses and dilution of the Mediterranean outflow along the southwest European margin: Nd isotopic composition of water masses. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 12. doi:10.1029/2011GC003529
- D'Anglejan, B.F., Smith, E.C., 1973. Distribution, transport, and composition of suspended matter in the St. Lawrence estuary. *Canadian Journal of Earth Sciences* 10, 1380–1396.
- D'Anglejan, B.F., 1969. Preliminary observations on suspended matter in the the Gulf of St. Lawrence. *Maritime sediments* 15–18.
- D'Anglejan, B.F., 1990. Recent sediments and sediment transport processes in the St. Lawrence estuary. In *Oceanography of a Large-Scale Estuarine System*, pp. 109–129). Springer, New York, NY.
- David, K., Frank, M., O'Nions, R., Belshaw, N., Arden, J., 2001. The Hf isotope composition of global seawater and the evolution of Hf isotopes in the deep Pacific Ocean from Fe–Mn crusts. *Chemical Geology* 178, 23–42. doi:10.1016/S0009-2541(00)00427-7
- De Vernal, A., St-Onge, G., Gilbert, D., 2011. Oceanography and Quaternary geology of the St. Lawrence Estuary and the Saguenay Fjord. IOP Conference Series: *Earth and Environmental Science* 14, 012004. doi:10.1088/1755-1315/14/1/012004

- Debret, M., 2008. Caractérisation de la variabilité climatique Holocène à partir de séries continentales, marines et glaciaires. Doctoral dissertation, Université Joseph-Fourier-Grenoble I.
- Debret, M., Bout-Roumazeilles, V., Grousset, F., Desmet, M., McManus, J. F., Massei, N., ... & Trentesaux, A., 2007. The origin of the 1500-year climate cycles in Holocene North-Atlantic records. *Climate of the Past Discussions* 3(2), 679-692.
- Debret, M., Sebag, D., Desmet, M., Balsam, W., Copard, Y., Mourier, B., Susperrigui, A.-S., Arnaud, F., Bentaleb, I., Chapron, E., Lallier-Vergès, E., Winiarski, T., 2011. Spectrocolorimetric interpretation of sedimentary dynamics: The new “Q7/4 diagram”. *Earth-Science Reviews* 109, 1–19. doi:10.1016/j.earscirev.2011.07.002
- DePaolo, D.J., Wasserburg, G.J., 1976. Nd isotopic variations and petrogenetic models. *Geophysical Research Letters* 3, 249–252. doi:10.1029/GL003i005p00249
- Dickie, L.M., Trites, R.W., 1983. The Gulf of St. Lawrence, dans *Estuaries and enclosed seas*.
- Dietze, E., Hartmann, K., Diekmann, B., IJmker, J., Lehmkuhl, F., Opitz, S., Stauch, G., Wünnemann, B., Borchers, A., 2012. An end-member algorithm for deciphering modern detrital processes from lake sediments of Lake Donggi Cona, NE Tibetan Plateau, China. *Sedimentary Geology* 243, 169–180. doi:10.1016/j.sedgeo.2011.09.014
- Dionne, J., 1993. Long-term rates of vertical accretion and modern erosion of tidal marshes of a so-called emerging shoreline, St. Lawrence estuary, Québec. Presented at the Abstracts: Symposium on sediment dynamics, deposition and erosion in temperate salt marshes. *International Geographic Union, Commission on Coastal Systems*, Manuscript, p. 8.
- Dionne, J.-C., 1977. La mer de Goldthwait au Québec. *Géographie physique et Quaternaire* 31, 61. doi:10.7202/1000055ar
- Dionne, J.-C., 2002. Chapter Nineteen Sediment content of the ice-cover in muddy tidal areas of the turbidity zone of the St. Lawrence estuary and the problem of the sediment budget, in: *Proceedings in Marine Science*. Elsevier, pp. 463–478.

- Drapeau, G., 1990. Nearshore sediment dynamics in the St. Lawrence estuary. In *Oceanography of a large-scale estuarine system* (pp. 130-154). Springer, New York, NY.
- Drinkwater, K.F., Gilbert, D., 2004. Hydrographic Variability in the Waters of the Gulf of St. Lawrence, the Scotian Shelf and the Eastern Gulf of Maine (NAFO Subarea 4) During 1991-2000. *Journal of Northwest Atlantic Fishery Science* 34, 85–101. doi:10.2960/J.v34.m545
- Du, J., Haley, B.A., Mix, A.C., 2016. Neodymium isotopes in authigenic phases, bottom waters and detrital sediments in the Gulf of Alaska and their implications for paleo-circulation reconstruction. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 193, 14–35. doi:10.1016/j.gca.2016.08.005
- Duchesne, M.J., Bellefleur, G., Commission géologique du Canada, 2007. Processing of single-channel, high-resolution seismic data collected in the St. Lawrence estuary, Quebec. Ressources naturelles Canada, Ottawa.
- Duchesne, M.J., Pinet, N., Bédard, K., St-Onge, G., Lajeunesse, P., Campbell, D.C., Bolduc, A., 2010. Role of the bedrock topography in the Quaternary filling of a giant estuarine basin: the Lower St. Lawrence Estuary, Eastern Canada. *Basin Research*. doi:10.1111/j.1365-2117.2009.00457.x
- Dupré, B., Gaillardet, J., Rousseau, D., Allègre, C.J., 1996. Major and trace elements of river-borne material: The Congo Basin. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60, 1301–1321. doi:10.1016/0016-7037(96)00043-9
- Dyke, A.S., 2004. An outline of North American deglaciation with emphasis on central and northern Canada. *Developments in Quaternary Sciences* 2, 373–424.
- Dyke, A.S., Peltier, W.R., 2000. Forms, response times and variability of relative sea-level curves, glaciated North America. *Geomorphology* 32, 315–333.
- Dyke, A.S., Prest, V.K., 1987. Late Wisconsinan and Holocene History of the Laurentide Ice Sheet. *Géographie physique et Quaternaire* 41, 237. doi:10.7202/032681ar

- Ebbestad, J.O.R., Tapanila, L., 2005. Non-predatory borings in *Phanerotrema* (Gastropoda), Early Silurian, Anticosti Island, Québec, Canada. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 221, 325–341. doi:10.1016/j.palaeo.2005.03.003
- El-Sabh, M.I., Silverberg, N., 1990. Oceanography of a large-scale estuarine system: the St. Lawrence, *Coastal and estuarine studies* 39. Springer-Verlag, New York, 71–93.
- Elderfield, H., Gieskes, J.M., Baker, P.A., Oldfield, R.K., Hawkesworth, C.J., Miller, R., 1982. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratios, interstitial water chemistry and diagenesis in deep-sea carbonate sediments of the Ontong Java Plateau. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 46, 2259–2268. doi:10.1016/0016-7037(82)90199-5
- Elderfield, H., Upstill-Goddard, R., Sholkovitz, E.R., 1990. The rare earth elements in rivers, estuaries, and coastal seas and their significance to the composition of ocean waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 54, 971–991. doi:10.1016/0016-7037(90)90432-K
- Fagel, N., Not, C., Gueibe, J., Mattielli, N., Bazhenova, E., 2014. Late Quaternary evolution of sediment provenances in the Central Arctic Ocean: mineral assemblage, trace element composition and Nd and Pb isotope fingerprints of detrital fraction from the Northern Mendeleev Ridge. *Quaternary Science Reviews* 92, 140–154. doi:10.1016/j.quascirev.2013.12.011
- Farmer, G.L., Barber, D., Andrews, J., 2003. Provenance of Late Quaternary ice-proximal sediments in the North Atlantic: Nd, Sr and Pb isotopic evidence. *Earth and Planetary Science Letters* 209, 227–243. doi:10.1016/S0012-821X(03)00068-2
- Foster, G.L., Vance, D., 2006. Negligible glacial–interglacial variation in continental chemical weathering rates. *Nature* 444, 918–921. doi:10.1038/nature05365
- Frank, M., 2002. Radiogenic isotopes: Tracers of past ocean circulation and erosional input. *Reviews of Geophysics* 40. doi:10.1029/2000RG000094
- Gagné, H., Lajeunesse, P., St-Onge, G., Bolduc, A., 2009. Recent transfer of coastal sediments to the Laurentian Channel, Lower St. Lawrence Estuary (Eastern Canada), through submarine canyon and fan systems. *Geo-Marine Letters* 29, 191–200. doi:10.1007/s00367-009-0138-6

- Gaillardet, J., Dupre, B., Allegre, C.J., Négrel, P., 1997. Chemical and physical denudation in the Amazon River Basin. *Chemical Geology* 142, 141–173. doi:10.1016/S0009-2541(97)00074-0
- Gaillardet, J., Dupré, B., Louvat, P., Allègre, C.J., 1999. Global silicate weathering and CO₂ consumption rates deduced from the chemistry of large rivers. *Chemical Geology* 159, 3–30. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(99\)00031-5](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(99)00031-5)
- Galbraith, P.S., 2006. Winter water masses in the Gulf of St. Lawrence. *Journal of Geophysical Research* 111. doi:10.1029/2005JC003159
- Galbraith, P. S., Chassé, J., Caverhill, C., Nicot, P., Gilbert, D., Pettigrew, B., Lefavre, D., Brickman, D., Devine, L. & Lafleur, C., 2016. Physical Oceanographic Conditions in the Gulf of St. Lawrence in 2015. *DFO Canadian Science Advisory Secretariat Research Document* 2016/056, 90 pp.
- Gamboa, G., Halfar, J., Hetzinger, S., Adey, W., Zack, T., Kunz, B., Jacob, D.E., 2010. Mg/Ca ratios in coralline algae record northwest Atlantic temperature variations and North Atlantic Oscillation relationships. *Journal of Geophysical Research* 115. doi:10.1029/2010JC006262
- German, C.R., Klinkhammer, G.P., Edmond, J.M., Mura, A., Elderfield, H., 1990. Hydrothermal scavenging of rare-earth elements in the ocean. *Nature* 345, 516–518. doi:10.1038/345516a0
- Gilbert, D., Pettigrew, B., 1997. Interannual variability (1948-1994) of the CIL core temperature in the Gulf of St. Lawrence. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 54, 57–67.
- Gilbert, D., Sundby, B., Gobeil, C., Mucci, A., Tremblay, G.-H., 2005. A seventy-two-year record of diminishing deep-water oxygen in the St. Lawrence estuary: The northwest Atlantic connection. *Limnology and Oceanography* 50, 1654–1666.
- Gilbert, D., Chabot D., Archambault P., Rondeau B., Hébert S., 2007. Appauvrissement en oxygène dans les eaux profondes du Saint-Laurent marin: causes possibles et impacts écologiques. *Le Naturaliste Canadien* 131, 67–75.

- Godfrey, L.V., Lee, D.-C., Sangrey, W.F., Halliday, A.N., Salters, V.J.M., Hein, J.R., White, W.M., 1997. The Hf isotopic composition of ferromanganese nodules and crusts and hydrothermal manganese deposits: Implications for seawater Hf. *Earth and Planetary Science Letters* 151, 91–105. doi:10.1016/S0012-821X(97)00106-4
- Goldstein, S.J., Jacobsen, S.B., 1988. Rare earth elements in river waters. *Earth and Planetary Science Letters* 89, 35–47. doi:10.1016/0012-821X(88)90031-3
- Goldstein, S.L., Hemming, S.R., 2003. Long-lived isotopic tracers in oceanography, paleoceanography, and ice-sheet dynamics. *Treatise on geochemistry* 6, 453–489.
- Goldstein, S.L., O’Nions, R.K., 1981. Nd and Sr isotopic relationships in pelagic clays and ferromanganese deposits. *Nature* 292, 324–327. doi:10.1038/292324a0
- Grunsky, E.C., Drew, L.J., Woodruff, L.G., Friske, P.W.B., Sutphin, D.M., 2013. Statistical variability of the geochemistry and mineralogy of soils in the Maritime Provinces of Canada and part of the Northeast United States. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis* 13, 249–266. doi:10.1144/geochem2012-138
- Gutjahr, M., Frank, M., Stirling, C., Klemm, V., Vandeflierdt, T., Halliday, A., 2007. Reliable extraction of a deepwater trace metal isotope signal from Fe–Mn oxyhydroxide coatings of marine sediments. *Chemical Geology* 242, 351–370. doi:10.1016/j.chemgeo.2007.03.021
- Haley, B.A., Frank, M., Spielhagen, R.F., Fietzke, J., 2008. Radiogenic isotope record of Arctic Ocean circulation and weathering inputs of the past 15 million years: ACEX Pb, Sr, Nd isotope records. *Paleoceanography* 23. doi:10.1029/2007PA001486
- Haley, B.A., Klinkhammer, G.P., McManus, J., 2004. Rare earth elements in pore waters of marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68, 1265–1279. doi:10.1016/j.gca.2003.09.012
- Haley, B.A., Polyak, L., 2013. Pre-modern Arctic Ocean circulation from surface sediment neodymium isotopes: deep Arctic circulation from Nd isotopes. *Geophysical Research Letters* 40, 893–897. doi:10.1002/grl.50188

- Halliday, A.N., Davidson, J.P., Holden, P., Owen, R.M., Olivarez, A.M., 1992. Metalliferous sediments and the scavenging residence time of Nd near hydrothermal vents. *Geophysical Research Letters* 19, 761–764. doi:10.1029/92GL00393
- Hargrave, B.T., Bugden, G.L., Head, E.J.H., Petrie, B., Phillips, G.A., Subba Rao, D.V., Yeats, P.A., 2007. Factors affecting seasonality of lithogenic and biogenic particle flux in a large estuarine ecosystem. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 73, 379–398. doi:10.1016/j.ecss.2007.02.001
- Henderson, G.M., Maier-Reimer, E., 2002. Advection and removal of ^{210}Pb and stable Pb isotopes in the oceans: a general circulation model study. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66, 257–272. doi:10.1016/S0016-7037(01)00779-7
- Henderson, G.M., Martel, D.J., O’Nions, R.K., Shackleton, N.J., 1994. Evolution of seawater $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ over the last 400 ka: the absence of glacial/interglacial cycles. *Earth and Planetary Science Letters* 128, 643–651. doi:10.1016/0012-821X(94)90176-7
- Holeman, J.N., 1968. The Sediment Yield of Major Rivers of the World. *Water Resources Research* 4, 737–747. doi:10.1029/WR004i004p00737
- Huang, K.-F., Oppo, D.W., Curry, W.B., 2014. Decreased influence of Antarctic intermediate water in the tropical Atlantic during North Atlantic cold events. *Earth and Planetary Science Letters* 389, 200–208. doi:10.1016/j.epsl.2013.12.037
- Hughen, K.A., Baillie, M.G.L., Bard, E., Warren Beck, J., Bertrand, C.J.H., Blackwell, P.G., Buck, C.E., Burr, G.S., Cutler, K.B., Damon, P.E., Edwards, R.L., Fairbanks, R.G., Friedrich, M., Guilderson, T.P., Kromer, B., McCormac, G., Manning, S., Bronk Ramsey, C., Reimer, P.J., Reimer, R.W., Remmele, S., Southon, J.R., Stuiver, M., Talamo, S., Taylor, F.W., VAN der Plicht, J., Weyhenmeyer, C.E., 2004. Marine04 Marine Radiocarbon Age Calibration, 0–26 Cal Kyr Bp. *Radiocarbon* 46, 1059–1086. doi:10.1017/S0033822200033002
- Ingri, J., Widerlund, A., Land, M., Gustafsson, Ö., Andersson, P., Öhlander, B., 2000. Temporal variations in the fractionation of the rare earth elements in a boreal river; the role of colloidal particles. *Chemical Geology* 166, 23–45. doi:10.1016/S0009-2541(99)00178-3

- Innocent, C., Fagel, N., Stevenson, R.K., Hillaire-Marcel, C., 1997. Sm-Nd signature of modern and late Quaternary sediments from the northwest North Atlantic: Implications for deep current changes since the Last Glacial Maximum. *Earth and Planetary Science Letters* 146, 607–625. doi:10.1016/S0012-821X(96)00251-8
- Intergovernmental Panel on Climate Change. (2014). Climate Change 2014–Impacts, Adaptation and Vulnerability: Regional Aspects. Cambridge University Press.
- Jacobsen, S.B., Wasserburg, G.J., 1980. Sm-Nd isotopic evolution of chondrites. *Earth and Planetary Science Letters* 50, 139–155. doi:10.1016/0012-821X(80)90125-9
- Jaegle, M. 2015. Nature et origine des sédiments de surface de l'estuaire du Saint-Laurent. M.Sc. thesis, Université du Québec à Rimouski, 83 pp.
- Jeandel, C., 1993. Concentration and isotopic composition of Nd in the South Atlantic Ocean. *Earth and Planetary Science Letters* 117, 581–591.
- Jeandel, C., Arsouze, T., Lacan, F., Techine, P., Dutay, J., 2007. Isotopic Nd compositions and concentrations of the lithogenic inputs into the ocean: A compilation, with an emphasis on the margins. *Chemical Geology* 239, 156–164. doi:10.1016/j.chemgeo.2006.11.013
- Jeandel, C., Bishop, J.K., Zindler, A., 1995. Exchange of neodymium and its isotopes between seawater and small and large particles in the Sargasso Sea. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59, 535–547.
- Jeandel, C., Delattre, H., Grenier, M., Pradoux, C., Lacan, F., 2013. Rare earth element concentrations and Nd isotopes in the Southeast Pacific Ocean. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 14, 328–341.
- Jeandel, C., Thouron, D., Fieux, M., 1998. Concentrations and isotopic compositions of neodymium in the eastern Indian Ocean and Indonesian straits. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62, 2597–2607.
- Josenhans, H., Lehman, S., 1999. Late glacial stratigraphy and history of the Gulf of St. Lawrence, Canada. *Canadian Journal of Earth Sciences* 36, 1327–1345.

- Klevenz, V., Vance, D., Schmidt, D.N., Mezger, K., 2008. Neodymium isotopes in benthic foraminifera: Core-top systematics and a down-core record from the Neogene south Atlantic. *Earth and Planetary Science Letters* 265, 571–587. doi:10.1016/j.epsl.2007.10.053
- Koohzare, A., Vaníček, P., Santos, M., 2008. Pattern of recent vertical crustal movements in Canada. *Journal of Geodynamics* 45, 133–145. doi:10.1016/j.jog.2007.08.001
- Koutitonsky V.G. and Bugden G.L., 1991. The physical oceanography of the Gulf of St. Lawrence: a review with emphasis on the synoptic variability of the motion. Can. Spec. Publ. Fish. Aquat. Sci., The Gulf of St. Lawrence: small ocean or large estuary? J.-C. Therriault.
- Lacan, F., Jeandel, C., 2005a. Neodymium isotopes as a new tool for quantifying exchange fluxes at the continent–ocean interface. *Earth and Planetary Science Letters* 232, 245–257. doi:10.1016/j.epsl.2005.01.004
- Lacan, F., Jeandel, C., 2005b. Acquisition of the neodymium isotopic composition of the North Atlantic Deep Water: neodymium isotopic composition. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 6. doi:10.1029/2005GC000956
- Lacan, F., Jeandel, C., 2004a. Denmark Strait water circulation traced by heterogeneity in neodymium isotopic compositions. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers* 51, 71–82. doi:10.1016/j.dsr.2003.09.006
- Lacan, F., Jeandel, C., 2004b. Neodymium isotopic composition and rare earth element concentrations in the deep and intermediate Nordic Seas: Constraints on the Iceland Scotland Overflow Water signature: Iceland Scotland overflow water. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 5. doi:10.1029/2004GC000742
- Lacan, F., Jeandel, C., 2001. Tracing Papua New Guinea imprint on the central Equatorial Pacific Ocean using neodymium isotopic compositions and Rare Earth Element patterns. *Earth and Planetary Science Letters* 186, 497–512. doi:10.1016/S0012-821X(01)00263-1
- Lacan, F., Tachikawa, K., Jeandel, C., 2012. Neodymium isotopic composition of the oceans: A compilation of seawater data. *Chemical Geology* 300, 177–184. doi:10.1016/j.chemgeo.2012.01.019

- Lambelet, M., van de Flierdt, T., Crocket, K., Rehkämper, M., Kreissig, K., Coles, B., Rijkenberg, M.J.A., Gerringa, L.J.A., de Baar, H.J.W., Steinfeldt, R., 2016. Neodymium isotopic composition and concentration in the western North Atlantic Ocean: Results from the GEOTRACES GA02 section. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 177, 1–29. doi:10.1016/j.gca.2015.12.019
- Land, M., Öhlander, B., Ingri, J., Thunberg, J., 1999. Solid speciation and fractionation of rare earth elements in a spodosol profile from northern Sweden as revealed by sequential extraction. *Chemical Geology* 160, 121–138. doi:10.1016/S0009-2541(99)00064-9
- Li, C.-F., Guo, J.-H., Yang, Y.-H., Chu, Z.-Y., Wang, X.-C., 2014. Single-step separation scheme and high-precision isotopic ratios analysis of Sr–Nd–Hf in silicate materials. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 29, 1467. doi:10.1039/C3JA50384D
- Loring, D.H. & Nota, D.J.G., 1973. Morphology and sediments of the Gulf of St. Lawrence.
- Magny, M., 2004. Holocene climate variability as reflected by mid-European lake-level fluctuations and its probable impact on prehistoric human settlements. *Quaternary International* 113, 65–79. [https://doi.org/10.1016/S1040-6182\(03\)00080-6](https://doi.org/10.1016/S1040-6182(03)00080-6)
- Martin, E.E., Blair, S.W., Kamenov, G.D., Scher, H.D., Bourbon, E., Basak, C., Newkirk, D.N., 2010. Extraction of Nd isotopes from bulk deep sea sediments for paleoceanographic studies on Cenozoic time scales. *Chemical Geology* 269, 414–431. doi:10.1016/j.chemgeo.2009.10.016
- Masson, V., Vimeux, F., Jouzel, J., Morgan, V., Delmotte, M., Ciais, P., Hammer, C., Johnsen, S., Lipenkov, V.Y., Mosley-Thompson, E., Petit, J.-R., Steig, E.J., Stievenard, M., Vaikmae, R., 2000. Holocene Climate Variability in Antarctica Based on 11 Ice-Core Isotopic Records. *Quaternary Research* 54, 348–358. <https://doi.org/10.1006/qres.2000.2172>
- Mattheus, C.R., Rodriguez, A.B., Greene, D.L., Simms, A.R., Anderson, J.B., 2007. Control of Upstream Variables on Incised-Valley Dimension. *Journal of Sedimentary Research* 77, 213–224. doi:10.2110/jsr.2007.022

- Mayewski, P.A., Rohling, E.E., Curt Stager, J., Karlén, W., Maasch, K.A., Meeker, L.D., Meyerson, E.A., Gasse, F., van Kreveld, S., Holmgren, K., Lee-Thorp, J., Rosqvist, G., Rack, F., Staubwasser, M., Schneider, R.R., Steig, E.J., 2004. Holocene Climate Variability. *Quaternary Research* 62, 243–255. <https://doi.org/10.1016/j.yqres.2004.07.001>
- McLennan, S. M., 1989. Rare earth elements in sedimentary rocks: influence of provenance and sedimentary processes. *Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements*, 169–200.
- Mearns, E.W., 1988. A samarium-neodymium isotopic survey of modern river sediments from Northern Britain. *Chemical Geology: Isotope Geoscience section* 73, 1–13. doi:10.1016/0168-9622(88)90017-6
- Meyer, I., Davies, G.R., Stuut, J.-B.W., 2011. Grain size control on Sr-Nd isotope provenance studies and impact on paleoclimate reconstructions: An example from deep-sea sediments offshore NW Africa: grain size control on Sr-Nd isotope. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 12. doi:10.1029/2010GC003355
- Michard, A., Albarède, F., Michard, G., Minster, J.F., Charlou, J.L., 1983. Rare-earth elements and uranium in high-temperature solutions from East Pacific Rise hydrothermal vent field (13 °N). *Nature* 303, 795–797. doi:10.1038/303795a0
- Migowski, C., Stein, M., Prasad, S., Negendank, J.F.W., Agnon, A., 2006. Holocene Climate Variability and Cultural Evolution in the Near East from the Dead Sea Sedimentary Record. *Quaternary Research* 66, 421–431. <https://doi.org/10.1016/j.yqres.2006.06.010>
- Mix, A.C., Bard, E., Schneider, R., 2001. Environmental processes of the ice age: land, oceans, glaciers (EPILOG). *Quaternary Science Reviews* 20, 627–657.
- Molina-Kescher, M., Frank, M., Hathorne, E.C., 2014. Nd and Sr isotope compositions of different phases of surface sediments in the South Pacific: Extraction of seawater signatures, boundary exchange, and detrital/dust provenance. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 15, 3502–3520. doi:10.1002/2014GC005443

- Montero-Serrano, J.-C., Föllmi, K.B., Adatte, T., Spangenberg, J.E., Tribovillard, N., Fantasia, A., Suan, G., 2015. Continental weathering and redox conditions during the early Toarcian Oceanic Anoxic Event in the northwestern Tethys: Insight from the Posidonia Shale section in the Swiss Jura Mountains. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 429, 83–99. doi:10.1016/j.palaeo.2015.03.043
- Montero-Serrano, J.C., Palarea-Albaladejo, J., Martín-Fernández, J.A., Martínez-Santana, M., Gutiérrez-Martín, J.V., 2010a. Sedimentary chemofacies characterization by means of multivariate analysis. *Sedimentary Geology* 228, 218–228. doi:10.1016/j.sedgeo.2010.04.013
- Montero-Serrano, J.C., Bout-Roumazeilles, V., Sionneau, T., Tribovillard, N., Bory, A., Flower, B.P., Riboulleau, A., Martinez, P., Billy, I., 2010b. Changes in precipitation regimes over North America during the Holocene as recorded by mineralogy and geochemistry of Gulf of Mexico sediments. *Global and Planetary Change* 74, 132–143. doi:10.1016/j.gloplacha.2010.09.004
- Montero-Serrano, J.C., Bout-Roumazeilles, V., Tribovillard, N., Sionneau, T., Riboulleau, A., Bory, A., Flower, B., 2009. Sedimentary evidence of deglacial megafloods in the northern Gulf of Mexico (Pigmy Basin). *Quaternary Science Reviews* 28, 3333–3347. doi:10.1016/j.quascirev.2009.09.011
- Normandeau, A., Lajeunesse, P., St-Onge, G., 2015. Submarine canyons and channels in the Lower St. Lawrence Estuary (Eastern Canada): Morphology, classification and recent sediment dynamics. *Geomorphology* 241, 1–18. doi:10.1016/j.geomorph.2015.03.023
- Normandeau, A., Lajeunesse, P., St-Onge, G., Bourgault, D., Drouin, S.S.-O., Senneville, S., Bélanger, S., 2014. Morphodynamics in sediment-starved inner-shelf submarine canyons (Lower St. Lawrence Estuary, Eastern Canada). *Marine Geology* 357, 243–255. doi:10.1016/j.margeo.2014.08.012
- Nota, D.J.G., Loring, D.H., 1964. Recent depositional conditions in the St. Lawrence River and Gulf — A reconnaissance survey. *Marine Geology* 2, 198–235. doi:10.1016/0025-3227(64)90040-4
- O’Nions, R.K., Carter, S.R., Cohen, R.S., Evensen, N.M., Hamilton, P.J., 1978. Pb, Nd and Sr isotopes in oceanic ferromanganese deposits and ocean floor basalts. *Nature* 273, 435–438. doi:10.1038/273435a0

- Osborne, A.H., Haley, B.A., Hathorne, E.C., Flögel, S., Frank, M., 2014. Neodymium isotopes and concentrations in Caribbean seawater: Tracing water mass mixing and continental input in a semi-enclosed ocean basin. *Earth and Planetary Science Letters* 406, 174–186. doi:10.1016/j.epsl.2014.09.011
- Palmer, M.R., Elderfield, H., 1985. Sr isotope composition of sea water over the past 75 Myr. *Nature* 314, 526–528. doi:10.1038/314526a0
- Patchett, P.J., Ross, G.M., Gleason, J.D., 1999. Continental Drainage in North America During the Phanerozoic from Nd Isotopes. *Science* 283, 671–673. doi:10.1126/science.283.5402.671
- Patchett, P.J., White, W.M., Feldmann, H., Kielinczuk, S., Hofmann, A.W., 1984. Hafnium/rare earth element fractionation in the sedimentary system and crustal recycling into the Earth's mantle. *Earth and Planetary Science Letters* 69, 365–378. doi:10.1016/0012-821X(84)90195-X
- Piepgas, D.J., 1984. The isotopic composition of neodymium in the marine environment: investigations of the sources and transport of rare earth elements in the oceans. California Institute of Technology.
- Piepgas, D.J., Wasserburg, G.J., 1987. Rare earth element transport in the western North Atlantic inferred from Nd isotopic observations. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 51, 1257–1271.
- Piepgas, D.J., Wasserburg, G.J., 1985. Strontium and neodymium isotopes in hot springs on the East Pacific Rise and Guaymas Basin. *Earth and Planetary Science Letters* 72, 341–356. doi:10.1016/0012-821X(85)90057-3
- Piepgas, D.J., Wasserburg, G.J., 1983. Influence of the Mediterranean Outflow on the isotopic composition of neodymium in waters of the North Atlantic. *Journal of Geophysical Research* 88, 5997. doi:10.1029/JC088iC10p05997
- Pinet, N., Brake, V., Campbell, C., Duchesne, M., 2011. Seafloor and Shallow Subsurface of the St. Lawrence River Estuary. *Geoscience Canada* 38.
- Piotrowski, A.M., Banakar, V.K., Scrivner, A.E., Elderfield, H., Galy, A., Dennis, A., 2009. Indian Ocean circulation and productivity during the last glacial cycle. *Earth and Planetary Science Letters* 285, 179–189. doi:10.1016/j.epsl.2009.06.007

- Piotrowski, A.M., Lee, D.-C., Christensen, J.N., Burton, K.W., Halliday, A.N., Hein, J.R., Günther, D., 2000. Changes in erosion and ocean circulation recorded in the Hf isotopic compositions of North Atlantic and Indian Ocean ferromanganese crusts. *Earth and Planetary Science Letters* 181, 315–325. doi:10.1016/S0012-821X(00)00205-3
- Piper, D.J.W., Mudie, P.J., Fader, G.B., Josenhans, H.W., MacLean, B., Vilks, G., 1990. Quaternary geology, chapter 10. In: Keen, M.J., Williams, G.L. (Eds.), *Geology of the Continental Margin of Eastern Canada*. Geological Survey of Canada, *Geology of Canada*, pp. 475–607
- Pocklington, R., Leonard, J.D., 1979. Terrigenous Organic Matter in Sediments of the St. Lawrence Estuary and the Saguenay Fjord. *Journal of the Fisheries Research Board of Canada* 36, 1250–1255. <https://doi.org/10.1139/f79-179>
- Pokrovsky, O.S., Schott, J., Dupré, B., 2006. Trace element fractionation and transport in boreal rivers and soil porewaters of permafrost-dominated basaltic terrain in Central Siberia. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70, 3239–3260. doi:10.1016/j.gca.2006.04.008
- Pourmand, A., Dauphas, N., Ireland, T.J., 2012. A novel extraction chromatography and MC-ICP-MS technique for rapid analysis of REE, Sc and Y: Revising CI-chondrite and Post-Archean Australian Shale (PAAS) abundances. *Chemical Geology* 291, 38–54. doi:10.1016/j.chemgeo.2011.08.011
- Pratte, S., De Vleeschouwer, F., Garneau, M., 2017. Geochemical characterization (REE, Nd and Pb isotopes) of atmospheric mineral dust deposited in two maritime peat bogs from the St. Lawrence North Shore (eastern Canada): geochemical characterization of dust in peat bogs, E Canada. *Journal of Quaternary Science* 32, 617–627. doi:10.1002/jqs.2958
- Prins, M., Weltje, G.J., 1999. End-member modeling of siliciclastic grain-size distributions: The late Quaternary record of eolian and fluvial sediment supply to the Arabian Sea and its paleoclimatic significance. *SEPM Special Publication* 62.
- Quinlan, G., Beaumont, C., 1981. A comparison of observed and theoretical postglacial relative sea level in Atlantic Canada. *Canadian Journal Earth Sciences* 18, 1146–1163. doi:10.1139/e81-109

- Rémillard, A.M., St-Onge, G., Bernatchez, P., Hétu, B., Buylaert, J.-P., Murray, A.S., Vigneault, B., 2016. Chronology and stratigraphy of the Magdalen Islands archipelago from the last glaciation to the early Holocene: new insights into the glacial and sea-level history of eastern Canada. *Boreas*. doi:10.1111/bor.12179
- Rempfer, J., Stocker, T.F., Joos, F., Dutay, J.-C., Siddall, M., 2011. Modelling Nd-isotopes with a coarse resolution ocean circulation model: Sensitivities to model parameters and source/sink distributions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75, 5927–5950. doi:10.1016/j.gca.2011.07.044
- Revel, M., Sinko, J.A., Grousset, F.E., Biscaye, P.E., 1996. Sr and Nd isotopes as tracers of North Atlantic lithic particles: Paleoclimatic implications. *Paleoceanography* 11, 95–113. doi:10.1029/95PA03199
- Révillon, S., Jouet, G., Bayon, G., Rabineau, M., Dennielou, B., Hémond, C., Berné, S., 2011. The provenance of sediments in the Gulf of Lions, western Mediterranean Sea: sediments in the gulf of lions. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 12. doi:10.1029/2011GC003523
- Reynolds, B.C., Frank, M., Burton, K.W., 2006. Constraining erosional input and deep-water formation in the North Atlantic using Nd isotopes. *Chemical Geology* 226, 253–263. doi:10.1016/j.chemgeo.2005.09.023
- Rickli, J., Frank, M., Baker, A.R., Aciego, S., de Souza, G., Georg, R.B., Halliday, A.N., 2010. Hafnium and neodymium isotopes in surface waters of the eastern Atlantic Ocean: Implications for sources and inputs of trace metals to the ocean. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74, 540–557. doi:10.1016/j.gca.2009.10.006
- Rickli, J., Frank, M., Halliday, A.N., 2009. The hafnium–neodymium isotopic composition of Atlantic seawater. *Earth and Planetary Science Letters* 280, 118–127. doi:10.1016/j.epsl.2009.01.026
- Rondeau, B., Cossa, D., Gagnon, P., Bilodeau, L., 2000. Budget and sources of suspended sediment transported in the St. Lawrence River, Canada. *Hydrological Processes* 14, 21–36.

- Saucier, F.J., 2003. Modeling the formation and circulation processes of water masses and sea ice in the Gulf of St. Lawrence, Canada. *Journal of Geophysical Research* 108. doi:10.1029/2000JC000686
- Schulz, M., Paul, A., 2002. Holocene climate variability on centennial-to-millennial time scales: 1. Climate records from the North-Atlantic realm. In *Climate development and history of the North Atlantic realm*. pp. 41-54. Springer, Berlin, Heidelberg.
- Scully, M.E., Friedrichs, C.T., 2007. Sediment pumping by tidal asymmetry in a partially mixed estuary. *Journal of Geophysical Research* 112. doi:10.1029/2006JC003784
- Shabani, M.B., Akagi, T., Masuda, A., 1992. Preconcentration of trace rare-earth elements in seawater by complexation with bis (2-ethylhexyl) hydrogen phosphate and 2-ethylhexyl dihydrogen phosphate adsorbed on a C18 cartridge and determination by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytical Chemistry* 64, 737–743.
- Shaw, J., Gareau, P., Courtney, R.C., 2002. Palaeogeography of Atlantic Canada 13–0kyr. *Quaternary Science Reviews* 21, 1861–1878.
- Shaw, J., Piper, D.J.W., Fader, G.B.J., King, E.L., Todd, B.J., Bell, T., Batterson, M.J., Liverman, D.G.E., 2006. A conceptual model of the deglaciation of Atlantic Canada. *Quaternary Science Reviews* 25, 2059–2081. doi:10.1016/j.quascirev.2006.03.002
- Sholkovitz, E.R., 1995. The aquatic chemistry of rare earth elements in rivers and estuaries. *Aquatic Geochemistry* 1, 1–34. doi:10.1007/BF01025229
- Sholkovitz, E.R., 1993. The geochemistry of rare earth elements in the Amazon River estuary. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57, 2181–2190. doi:10.1016/0016-7037(93)90559-F
- Simard, Y., Lavoie, D., 1999. The rich krill aggregation of the Saguenay - St. Lawrence Marine Park: hydroacoustic and geostatistical biomass estimates, structure, variability, and significance for whales. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 56, 1182–1197. doi:10.1139/f99-063

- Simon, Q., St-Onge, G., Hillaire-Marcel, C., 2012. Late Quaternary chronostratigraphic framework of deep Baffin Bay glaciomarine sediments from high-resolution paleomagnetic data: baffin bay late quaternary stratigraphy. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 13. doi:10.1029/2012GC004272
- Smith, J.N., Schafer, C.T., 1999. Sedimentation, bioturbation, and Hg uptake in the sediments of the estuary and Gulf of St. Lawrence. *Limnology and Oceanography* 44, 207–219.
- Spivack, A.J., Wasserburg, G., 1988. Neodymium isotopic composition of the Mediterranean outflow and the eastern North Atlantic. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 52, 2767–2773. doi:10.1016/0016-7037(88)90144-5
- St-Onge, G., Chapron, E., Guyard, H., Rochon, A., Lajeunesse, P., Locat, J., Scott, D., Stoner, J.S., Hillaire-Marcel, C., 2008. High-resolution physical and magnetic properties of rapidly deposited layers associated with landslides, earthquakes and floods. Locat, J.(Éd.) *Geohazards*. Presses de l'Université Laval, Québec, Canada.
- St-Onge, G., Duchesne, M.J., Lajeunesse, P., 2011. Marine geology of the St. Lawrence Estuary. IOP Conference Series: *Earth and Environmental Science* 14, 012003. doi:10.1088/1755-1315/14/1/012003
- St-Onge, G., Lajeunesse, P., 2007. Flood-Induced Turbidites From Northern Hudson Bay And Western Hudson Strait: A Two-Pulse Record Of Lake Agassiz Final Outburst Flood?, in: Lykousis, V., Sakellariou, D., Locat, J. (Eds.), *Submarine Mass Movements and Their Consequences*. Springer Netherlands, Dordrecht, pp. 129–137.
- St-Onge, G., Mulder, T., Francus, P., Long, B., 2007. Chapter Two Continuous Physical Properties of Cored Marine Sediments, in: *Developments in Marine Geology*. Elsevier, 63–98.
- St-Onge, G., Stoner, J.S., Hillaire-Marcel, C., 2003. Holocene paleomagnetic records from the St. Lawrence Estuary, eastern Canada: centennial- to millennial-scale geomagnetic modulation of cosmogenic isotopes. *Earth and Planetary Science Letters* 209, 113–130. doi:10.1016/S0012-821X(03)00079-7
- Stea, R.R., 2004. The appalachian glacier complex in maritime canada, in: *Developments in Quaternary Sciences*. Elsevier, 213–232.

- Stevenson, R. K., Hollings, P., Meng, X. W. & Hillaire-Marcel, C. 2008: Impact of melting of the Laurentide Ice Sheet on sediments from the upper continental slope off southeastern Canada: evidence from Sm–Nd isotopes. *Canadian Journal of Earth Sciences* 45, 1243–1252.
- Stichel, T., Hartman, A.E., Duggan, B., Goldstein, S.L., Scher, H., Pahnke, K., 2015. Separating biogeochemical cycling of neodymium from water mass mixing in the Eastern North Atlantic. *Earth and Planetary Science Letters* 412, 245–260. doi:10.1016/j.epsl.2014.12.008
- Stoner, J.S., St-Onge, G., 2007. Chapter Three Magnetic Stratigraphy in Paleooceanography: Reversals, Excursions, Paleointensity, and Secular Variation, in: *Developments in Marine Geology*. Elsevier, 99–138.
- Stuiver, M., Polach, H.A., 1977. Discussion reporting of ^{14}C data. *Radiocarbon* 19, 355–363.
- Stuiver, M., Reimer, P.J., Reimer, R.W., 2005. CALIB 5.0. Available from <http://radiocarbon.pa.qub.ac.uk/calib/>.
- Stuut, J.-B.W., Temmesfeld, F., De Deckker, P., 2014. Grain-size distributions and bulk chemistry of sediment core MD00-2361, supplement to: Stuut, Jan-Berend W; Temmesfeld, Felix; de Deckker, Patrick (2014): A 550 ka record of aeolian activity near North West Cape, Australia: inferences from grain-size distributions and bulk chemistry of SE Indian Ocean deep-sea sediments. *Quaternary Science Reviews* 83, 83-94.
- Syvitski, J.P.M., Praeg, D.B., 1989. Quaternary Sedimentation in the St. Lawrence Estuary and Adjoining Areas, Eastern Canada: An Overview Based on High-Resolution Seismo-Stratigraphy. *Géographie physique et Quaternaire* 43, 291. doi:10.7202/032784ar
- Tachikawa, K., 2003. Neodymium budget in the modern ocean and paleo-oceanographic implications. *Journal of Geophysical Research* 108. doi:10.1029/1999JC000285
- Tachikawa, K., Jeandel, C., Roy-Barman, M., 1999a. A new approach to the Nd residence time in the ocean: the role of atmospheric inputs. *Earth and Planetary Science Letters* 170, 433–446. doi:10.1016/S0012-821X(99)00127-2

- Tachikawa, K., Jeandel, C., Vangriesheim, A., Dupré, B., 1999b. Distribution of rare earth elements and neodymium isotopes in suspended particles of the tropical Atlantic Ocean (EUMELI site). *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers* 46, 733–755.
- Tanaka, T., Togashi, S., Kamioka, H., Amakawa, H., Kagami, H., Hamamoto, T., Yuhara, M., Orihashi, Y., Yoneda, S., Shimizu, H., Kunimaru, T., Takahashi, K., Yanagi, T., Nakano, T., Fujimaki, H., Shinjo, R., Asahara, Y., Tanimizu, M., Dragusanu, C., 2000. JNdi-1: a neodymium isotopic reference in consistency with LaJolla neodymium. *Chemical Geology* 168, 279–281. doi:10.1016/S0009-2541(00)00198-4
- Thibodeau, B., 2010. Eutrophisation et hypoxie de l'estuaire maritime du Saint-Laurent: aspects géochimiques.
- Thibodeau, B., De Vernal, A., Limoges, A., 2013. Low oxygen events in the Laurentian Channel during the Holocene. *Marine Geology* 346, 183–191. doi:10.1016/j.margeo.2013.08.004
- Thibodeau, B., de Vernal, A., Mucci, A., 2006. Recent eutrophication and consequent hypoxia in the bottom waters of the Lower St. Lawrence Estuary: Micropaleontological and geochemical evidence. *Marine Geology* 231, 37–50. doi:10.1016/j.margeo.2006.05.010
- Thoby, M. 2014. Minéralogie des argiles comme traceur de source de sédiment dans l'Estuaire maritime du Golfe du Saint-Laurent. M.Sc. thesis, Université du Québec à Rimouski, 69 pp.
- Turner, D., Whitfield, M., Dickson, A., 1981. The equilibrium speciation of dissolved components in freshwater and sea water at 25°C and 1 atm pressure. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 45, 855–881. doi:10.1016/0016-7037(81)90115-0
- Tremblay, L., Gagné, J.-P., 2007. Distribution and biogeochemistry of sedimentary humic substances in the St. Lawrence Estuary and the Saguenay Fjord, Québec. *Organic Geochemistry* 38, 682–699. doi:10.1016/j.orggeochem.2006.11.003

- Van de Flierdt, T., Frank, M., Halliday, A.N., Hein, J.R., Hattendorf, B., Günther, D., Kubik, P.W., 2004. Tracing the history of submarine hydrothermal inputs and the significance of hydrothermal hafnium for the seawater budget—a combined Pb–Hf–Nd isotope approach. *Earth and Planetary Science Letters* 222, 259–273. doi:10.1016/j.epsl.2004.02.025
- Van de Flierdt, T., Frank, M., Lee, D.-C., Halliday, A.N., 2002. Glacial weathering and the hafnium isotope composition of seawater. *Earth and Planetary Science Letters* 201, 639–647. doi:10.1016/S0012-821X(02)00731-8
- Van de Flierdt, T., Goldstein, S.L., Hemming, S.R., Roy, M., Frank, M., Halliday, A.N., 2007. Global neodymium–hafnium isotope systematics — revisited. *Earth and Planetary Science Letters* 259, 432–441. doi:10.1016/j.epsl.2007.05.003
- Van de Flierdt, T., Hoernes, S., Jung, S., Masberg, P., Hoffer, E., Schaltegger, U., Friedrichsen, H., 2003. Lower crustal melting and the role of open-system processes in the genesis of syn-orogenic quartz diorite–granite–leucogranite associations: constraints from Sr–Nd–O isotopes from the Bandombaai Complex, Namibia. *Lithos* 67, 205–226. doi:10.1016/S0024-4937(03)00016-1
- Van de Flierdt, T., Pahnke, K., Amakawa, H., Andersson, P., Basak, C., Coles, B., Colin, C., Crocket, K., Frank, M., Frank, N., Goldstein, S.L., Goswami, V., Haley, B.A., Hathorne, E.C., Hemming, S.R., Henderson, G.M., Jeandel, C., Jones, K., Kreissig, K., Lacan, F., Lambelet, M., Martin, E.E., Newkirk, D.R., Obata, H., Pena, L., Piotrowski, A.M., Pradoux, C., Scher, H.D., Schöberg, H., Singh, S.K., Stichel, T., Tazoe, H., Vance, D., Yang, J., 2012. GEOTRACES intercalibration of neodymium isotopes and rare earth element concentrations in seawater and suspended particles. Part 1: reproducibility of results for the international intercomparison: Intercalibration of Seawater Nd Isotopes. *Limnology and Oceanography: Methods* 10, 234–251. doi:10.4319/lom.2012.10.234
- Van den Boogaart, K.G., Tolosana-Delgado, R., 2008. “Compositions”: a unified R package to analyze compositional data. *Computers & Geosciences* 34, 320–338.
- Veizer, J., 1989. Strontium Isotopes in Seawater through Time. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 17, 141–167. doi:10.1146/annurev.ea.17.050189.001041

- Vervoort, J.D., Patchett, P.J., Blichert-Toft, J., Albarède, F., 1999. Relationships between Lu–Hf and Sm–Nd isotopic systems in the global sedimentary system. *Earth and Planetary Science Letters* 168, 79–99. doi:10.1016/S0012-821X(99)00047-3
- Viers, J., Dupré, B., Braun, J.-J., Deberdt, S., Angeletti, B., Ngoupayou, J.N., Michard, A., 2000. Major and trace element abundances, and strontium isotopes in the Nyong basin rivers (Cameroon): constraints on chemical weathering processes and elements transport mechanisms in humid tropical environments. *Chemical Geology* 169, 211–241. doi:10.1016/S0009-2541(00)00298-9
- Von Eynatten, H., Barceló-Vidal, C., Pawlowsky-Glahn, V., 2003. Composition and discrimination of sandstones: a statistical evaluation of different analytical methods. *Journal of Sedimentary Research* 73, 47–57.
- Von Eynatten, H., Tolosana-Delgado, R., Karius, V., Bachmann, K., Caracciolo, L., 2016. Sediment generation in humid Mediterranean setting: Grain-size and source-rock control on sediment geochemistry and mineralogy (Sila Massif, Calabria). *Sedimentary Geology* 336, 68–80. doi:10.1016/j.sedgeo.2015.10.008
- Weis, D., Kieffer, B., Maerschalk, C., Barling, J., de Jong, J., Williams, G.A., Hanano, D., Pretorius, W., Mattielli, N., Scoates, J.S., Goolaerts, A., Friedman, R.M., Mahoney, J.B., 2006. High-precision isotopic characterization of USGS reference materials by TIMS and MC-ICP-MS: isotopic study of USGS reference materials. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 7. doi:10.1029/2006GC001283
- Weltje, G.J., 1997. End-member modeling of compositional data: numerical-statistical algorithms for solving the explicit mixing problem. *Mathematical Geology* 29, 503–549.
- Winter, B.L., Johnson, C.M., Clark, D.L., 1997. Strontium, neodymium, and lead isotope variations of authigenic and silicate sediment components from the Late Cenozoic Arctic Ocean: Implications for sediment provenance and the source of trace metals in seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61, 4181–4200.
- Wood, S.A., 1990. The aqueous geochemistry of the rare-earth elements and yttrium. *Chemical Geology* 82, 159–186. doi:10.1016/0009-2541(90)90080-Q

- Woodworth, P., Gehrels, W.R., Nerem, S., 2011. Nineteenth and Twentieth Century Changes in Sea Level. *Oceanography* 24, 80–93. doi:10.5670/oceanog.2011.29
- Yang, C., Telmer, K., Veizer, J., 1996. Chemical dynamics of the “St. Lawrence” riverine system: $\delta\text{DH}_2\text{O}$, $\delta^{18}\text{OH}_2\text{O}$, $\delta^{13}\text{CDIC}$, $\delta^{34}\text{S}$ sulfate, and dissolved $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60, 851–866. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(95\)00445-9](https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00445-9)
- Young, R.A. (Ed.), 1993. The Rietveld method, International Union of Crystallography monographs on crystallography. International Union of Crystallography ; Oxford University Press, [Chester, England] : Oxford ; New York

